Chem. 227 t

Meissner

Untersuchungen

über den

SAUERSTOFF

von

DR. G. MEISSNER,
PROFESSOR IN GÖTTINGEN.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

MIT EINER LITHOGRAPHIRTEN TAFEL.

HANNOVER.
HAHN'SCHE HOFBUCHHANDLUNG.
1863.

157 - Gz.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Druck von Wilh. Riemschneider in Hannover.

Herrn

C. F. Schönbein

in Basel

zugeeignet.

VORWORT.

Unter allen grossen, bahnbrechenden Entdeckungen in der Chemie ist eine der wichtigsten und bedeutungsvollsten Schönbein's Entdeckung, dass der Sauerstoff in drei durch ihre chemischen Beziehungen durchaus verschiedenen Zuständen existiren kann, im Gegensatz zu dem indifferenten, chemisch unthätigen Sauerstoff in zwei erregten, chemisch activen Zuständen, als sogenanntes Ozon oder negativ-activer Sauerstoff und als das zu dem Ozon sich wiederum gegensätzlich verhaltende Antozon oder positiv-activer Sauerstoff.

Bei der vollsten Anerkennung Dessen, was andere Forscher zur Erkenntniss des erregten Sauerstoffs beigetragen haben, wird Niemand dem genialen Chemiker von Basel das grosse, nur selten zu erringende Verdienst streitig machen, ein völlig neues, weithin sich ausdehnendes Gebiet für die wissenschaftliche Forschung entdeckt und eröffnet zu haben, auf welchem Thatsachen gesammelt werden, die für Chemie

und Physik, für die gesammte Naturwissenschaft von fundamentaler Bedeutung sind.

Freilich werden dabei Vorstellungen und Annahmen erschüttert, die für unverrückbar feste und sichere Grundlagen seit langer Zeit gelten, und Widerstand und Kampf gegen die neuen Anschauungen konnten nicht ausbleiben. In solchem Falle ist der Kampf berechtigt und förderlich, der Widerstand aber darf nicht Veranlassung geben, an jenes Wort zu erinnern:

> Was ihr nicht wägt, hat für euch kein Gewicht;
> Was ihr nicht münzt, das, meint ihr, gelte nicht.

Die Zeit zum „Wägen" und „Münzen" kommt für alle Dinge in der Natur, sie wird auch kommen für den „erregten" Sauerstoff; aber noch ist sie nicht da, noch stehen wir in den ersten Anfängen der Erkenntniss dieser grossen Sache.

Um das Ozon handelt es sich jetzt nicht mehr, sondern um das Ozon und Antozon als zwei Gegensätze, deren einer nicht ohne den andern gedacht werden kann, deren einer den andern bedingt. Das Ozon, dem das chemische System das Bürgerrecht nicht mehr versagen konnte, ist für sich allein nur ein Halbes; und wenn es doch als solches nicht erschien, wenn in ihm der Hinweis auf das andere Halbe nicht erkannt wurde, so muss seine thatsächliche Ergänzung durch das Antozon nur um so eingreifender das System erschüttern, in welchem das Ozon allein einen Platz finden konnte.

So wie es um die Lehre vom Ozon und Antozon jetzt steht, darf ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen zunächst als eine Bestätigung der Beobachtungen und Ansichten Schönbein's in allen wesentlichen Zügen bezeichnen, und wenn es mir vergönnt war, in dieser Richtung weiter vorzudringen, so muss ich um so mehr wünschen, den Namen Schönbein diesen Blättern in dankbarer Erinnerung vorsetzen zu dürfen, als ich die erste Anregung zu diesen Untersuchungen dem persönlichen Verkehr mit meinem hochverehrten Freunde verdanke, dessen ich mich während meines Aufenthalts in Basel zu erfreuen hatte.

Dass es einzelne, unvollkommene Bruchstücke sind, welche ich hier vorzulegen wage, davon kann Niemand mehr überzeugt sein, als ich selbst: was Thatsächliches darin mitgetheilt ist, das glaube ich mit Sorgfalt und Sicherheit beobachtet zu haben; was Ansicht ist und Theorie, das wird Besserm weichen, wenn neue Thatsachen den Blick erweitern, oder bessere Einsicht da, wo ich geirrt habe, das Wahre erkennt.

Göttingen, den 24. Februar 1863.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Erster Abschnitt.	
Die Beziehungen der Elektricität zum Sauerstoff.	
I. Der elektrisirte Sauerstoff	13
Die Methode	14
Die Nebel im elektrisirten Luftstrom	20
Die Nebel werden durch Sauerstoff gebildet	26
Der nebelbildende Sauerstoff entsteht zugleich mit Ozon durch Elektrisiren des gewöhnlichen Sauerstoffs	34
Der nebelbildende Sauerstoff wird vorläufig Atmizon genannt	35
Näheres über das Verhalten des Atmizon-Nebels	36
Das Atmizon wirkt durch seine Wasseranziehung trocknend	42
Das sogenannte Abklingen des Atmizons	44
Vergleichung des Ozons mit dem sogenannten Atmizon	48
Zerstörung des sogenannten Atmizons	50
Einfluss der Temperatur auf die bisherigen Versuche	51
Verhalten des Atmizons bei Gegenwart von Ozon im feuchten Zustande	53
Verhalten des Atmizons bei Gegenwart des Ozons im trocknen Zustande	67
II. Ozon und Antozon	73
Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds aus Bariumsuperoxyd	74
Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd	76
Der Welsendorfer Flussspath	86
Das Antozon-haltige Terpentinöl	92
Das sogenannte Atmizon oxydirt das Wasser	94
Die Anziehung des sogenannten Atmizons zum Wasser äussert sich entweder in der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder in der Nebelbildung	97
Verhalten des sogenannten Atmizons zur Pyrogallussäure	102
Controle der vorhergehenden Versuche	104
Zersetzung des Jodkaliums durch Ozon	108
Verhalten der dabei entstehenden Jodsäure	110

Seite

Das aus Bariumsuperoxyd entwickelte Antozon bildet mit Wasserdampf Nebel . 112
Das sogenannte Atmizon ist identisch mit dem Antozon 113
Scheinbare Differenz im Verhalten zum Jodkalium 114
Geruch des Antozons . 120
Verhalten des Antozons zum Wasser bei Gegenwart von Ozon . . . 122
Die Oxydation des Stickstoffs durch den elektrisirten Sauerstoff . . . 125
Dabei ist das Ozon und das Antozon betheiligt 132
Einfluss der Gegenwart einer Base und Einfluss der Temperatur auf die Salpetersäurebildung . 139
Ist die Gegenwart von Wasserdampf nöthig zur Oxydation des Stickstoffs durch elektrisirten Sauerstoff 140
Elektrisiren atmosphärischer Luft mittelst Platinspitzen und die Bildung von Untersalpetersäure 141
Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Arten, die Luft zu elektrisiren 148
Wie entsteht das Ozon und Antozon beim Elektrisiren des Sauerstoffs 159
Ozon und Antozon werden durch elektrische Vertheilung erzeugt . . 163
Ozon und Antozon als negativ- und positiv-elektrischer Sauerstoff aufgefasst . 169
Bisherige Vorstellungen über das Wesen des erregten Sauerstoffs . . 170
Die Ansicht des Verfassers 177
Die Polarisation des Platins durch Ozon 186
Die Polarisation des Wassers durch Antozon 188
Die Erzeugung von Ozon und Antozon bei der Elektrolyse des Wassers 192

Zweiter Abschnitt.

Die Polarisation des Sauerstoffs bei der Verbrennung 216
Die Nebel bei der langsamen Verbrennung des Phosphors 216
Die Nebel sind Antozonnebel 219
Chemische Wirkungen des über Phosphor geleiteten Luftstroms . . . 225
Untersuchung der sogenannten phosphatischen Säure 231
Die vermeintliche Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak 234
Eigenthümliche Wirkung des Ozons auf Wasser, sogenanntes Ozonwasser . 243
Die Polarisation des Sauerstoffs durch die chemische Affinität des Phosphors zum Sauerstoff, durch elektrische Anziehungsdifferenz . . 257
Die Polarisation durch Metalle; Rolle des Wassers bei langsamer Oxydation . 258
Brodie's Theorie von der chemischen Relation 269
Die rasche Verbrennung des Phosphors 273
Die langsame Oxydation des Terpentinöls 278
Die Verbrennung des Wasserstoffs 281
Das Antozon bei allen Flammen 284
Der Rauch bei verzögerter Verbrennung organischer Substanzen . . . 286

Dritter Abschnitt.

Seite

Das Ozon und Antozon in der Atmosphäre 288
Die Nebelbläschen . 289
Versuche über Wolkenbildung 294
Die Nebelbläschen werden durch Sauerstoff gebildet 296
Die Antozonnebel sind Wolken 302
Die verschiedenen Antozonzustände des Sauerstoffs, das sogenannte Abklingen . 307
Der Antozonzustand des atmosphärischen Sauerstoffs 310
Die atmosphärische Elektricität 314
Frühere Ansichten über ihre Bedeutung für die Hydrometeore . . . 317
Ansicht des Verfassers . 323
Die Elektricität der Nebel und Wolken 326
Die Quellen der atmosphärischen Elektricität 333
Die Polarisation des Sauerstoffs durch Wolken, beim Gewitter . . . 335
Die Elektrisirung des atmosphärischen Sauerstoffs beim Oxydationsprocess . 343
Die Ozonausscheidung durch die Pflanzen 349
Veränderungen der atmosphärischen Elektricität 353
Höherauch und dgl. Nebel . 363

Berichtigungen.

Seite 143 Z. 20 v. o. lies: Wasser in nächster Nähe des Funkenspiels, u. s. w.

Seite 239 Z. 9 v. o. lies: nicht für salpetrigsaures Ammoniak gehalten werden u. s. w.

Einleitung.

Im Jahre 1840 veröffentlichte Schönbein seine ersten Beobachtungen über das Ozon.[1]) Er hatte bemerkt, dass unter Umständen der aus Wasser elektrolytisch entwickelte Sauerstoff denselben eigenthümlichen Geruch besitzt, welcher in der Nähe des geladenen Conductors der Elektrisirmaschine wahrzunehmen ist,[2]) und dass da und unter den Umständen, wo jener Geruch auftritt, ein Platin- oder Goldstreifen negativ polarisirt wird. Schönbein glaubte im Wasser und in der Luft einen noch unbekannten Elektrolyten annehmen zu müssen, dessen elektropositiver Bestandtheil vielleicht Wasserstoff, dessen elektronegativer Bestandtheil eben jene dem Chlor, Brom ähnlich riechende Substanz sein sollte, welche fortan mit dem Namen Ozon bezeichnet wurde.

Als Schönbein dann erkannt hatte,[3]) dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors an der Luft nicht nur derselbe Geruch auftritt, sondern das riechende Gas auch in allen anderen bis dahin bekannten Beziehungen, namentlich auch bezüglich chlorähnlicher oxydirender Wirkungen mit dem bei der Elektrolyse und bei elektrischen Ent-

[1]) Bericht über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. IV. 1840. p. 67.
Poggendorff's Annalen. 1840. XX. p. 616.

[2]) Cruikshank hatte diesen Geruch auch schon an dem an der positiven Elektrode entwickelten Sauerstoff wahrgenommen. Gilbert's Annalen. Bd. VII. p. 107.

[3]) Bericht über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. VI. 1844. p. 16.
C. F. Schönbein. Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege. Basel. 1844.

ladungen entstehenden Ozon übereinstimmt, zweifelte er nicht, dass es sich in allen drei Fällen um ein und dieselbe Substanz handele, über deren Ursprung und Wesen sich jetzt näherer Aufschluss zu ergeben schien, sofern Schönbein fand, dass Phosphor bei Gegenwart von Wasser in reinem Sauerstoff das Entstehen des Ozons nicht veranlasste, und sofern er dem entsprechend beobachtet zu haben glaubte, dass bei der Elektrolyse von ausgekochtem Wasser gleichfalls kein Ozon zum Vorschein komme. Die Gegenwart von Stickstoff schien somit nothwendig zu sein, wenn Ozon auftreten soll, und so glaubte Schönbein zu der schon früher vermuthungsweise gehegten Ansicht von der Zusammengesetztheit des Stickstoffs zurückkehren und annehmen zu dürfen, der Stickstoff bestehe aus dem den Salzbildnern anzureihenden Ozon und Wasserstoff.

Als aber bald darauf (1845) Schönbein sich überzeugte[1]), dass in einem stickstofffreien, aus Kohlensäure und Sauerstoff bestehenden Gasgemenge die Ozonbildung ebenso stattfindet, wie in atmosphärischer Luft, Marignac[2]) dies gleichfalls beobachtete, als er Phosphor in verschiedene sauerstoffhaltige Gasgemenge brachte und die Gegenwart des Sauerstoffs allein als wesentlich erkannt hatte, ferner Marignac und de la Rive auch bei der Elektrolyse vollkommen gasfreien Wassers ungeschwächte Ozonbildung beobachtet hatten, erklärte Schönbein das Ozon für eine von Thénard's Wasserstoff-Superoxyd verschiedene höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs, zu welcher Annahme namentlich auch der Umstand zu zwingen schien, dass, wie sowohl Schönbein, als auch Marignac erkannten, der Phosphor nur bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser, nicht aber im trocknen Zustande Ozonbildung veranlasst. Die genannte Annahme wurde dadurch weiter befestigt, dass Schönbein beim Durchschlagen elektrischer Funken in

1) Bericht über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. VII. 1847. p. 6.
Poggendorff's Annalen. 1845. V. p. 69.

2) Annales de Chimie et de Physique. 1845. XIV. p. 252.
Comptes rendus hebd. 1845. T. XX. p. 808.

reinem feuchten Sauerstoff Ozon erhielt, und durch eine unter Liebig's und Buff's Leitung ausgeführte Untersuchung von Williamson[1]), welcher das elektrolytisch entwickelte ozonhaltige Sauerstoffgas trocknete, darauf das Ozon durch Erhitzen zerstörte und, wie er meinte, in Folge der Zersetzung des Ozons Wasser erhielt, so dass das Bestehen des Ozons aus Sauerstoff und Wasserstoff erwiesen zu sein schien. Die Behauptung, der bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretende Geruch rühre nicht von jenem Ozon her, es entstehe dabei überhaupt kein Ozon, nahm Williamson später selbst zurück, nachdem er sich von der Richtigkeit der Angaben Schönbein's überzeugt hatte.

Die Erzeugung des Ozons bei elektrischen Entladungen durch die Luft war bisher am wenigsten berücksichtigt worden. De la Rive[2]) stellte in Verbindung mit Marignac zuerst eingehende Untersuchungen hierüber an und kam zu dem Resultat, das Ozon könne aus völlig trocknem Sauerstoff entstehen, sei also auch nichts Anderes, als Sauerstoff in einem veränderten Zustande, eine Behauptung, deren Richtigkeit Schönbein lange Zeit bezweifelte, indem er meinte, es könnten in de la Rive's Versuchen kleine Spuren von Feuchtigkeit zugegen gewesen sein.[3]) Hier verdient wohl angemerkt zu werden, dass bereits van Marum aus gewissen Versuchen über die Oxydation von Metallen, Quecksilber, unter dem Einfluss elektrischer Entladungen in reinem Sauerstoff glaubte schliessen zu dürfen, dass ein Theil des Sauerstoffs durch die Elektricität verändert werde, wie van Marum meinte, vom Wärmestoff befreiet und so geschickt werde, sich mit dem Metall zu verbinden.[4])

Berzelius[5]) trat der Ansicht de la Rive's bei und Marchand[6]) wiederholte dessen Versuche mit dem gleichen

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 1845. Bd. 54. p. 127.
[2]) Comptes rendus hebd. 1845. T. XX. p. 1291.
[3]) Poggendorff's Annalen. 1846. VII. p. 78. 1847. XI. p. 517.
[4]) Saxtorph's Elektricitätslehre, übers. von Fangel. I. p. 435.
[5]) Jahresbericht XXVI. p. 63.
[6]) Poggendorff's Annalen. 1846. VII. p. 143.

Erfolge. Williamson[1]) hielt seine Behauptung über die Natur des bei der Elektrolyse erzeugten Ozons aufrecht und suchte den Widerspruch zwischen dieser und dem genannten Ergebniss in Betreff des bei elektrischen Entladungen entstehenden Ozons dadurch zu lösen, dass er wiederum diese beiden Körper für durchaus verschieden erklärte, indem er als unterscheidend auch besonders geltend machte, dass das elektrolytische Ozon nur am positiven Pole und aus Wasser entwickelt werde, während jener seiner Meinung nach andere, mit dem Ozon verwechselte Körper sowohl am positiven Conductor, wie am negativen entsteht, und die Befeuchtung der Spitze, aus welcher das Ausströmen der Elektricität stattfindet, das Entstehen dieses Ozons verhindert, Momente, deren letzteres allerdings besonders einleuchtend erscheinen konnte.

Den Ansichten über das Ozon, so wie sie sich bisher entwickelt hatten, sowohl der Ansicht Schönbein's und Williamson's, wie der von de la Rive, Marignac, Berzelius und Marchand, stand ein Umstand noch als vollkommen räthselhaft entgegen, das Factum nämlich, dass Phosphor in reinem feuchten Sauerstoff (unter Umständen) kein Ozon erzeugt, so wie der Phosphor dann aber auch nicht verbrennt. Schönbein[2]) klärte dies wenigstens in so weit auf, als er gewisse Bedingungen kennen lernte, unter denen auch in reinem feuchten Sauerstoff der Phosphor langsam verbrennt und Ozon erzeugt.

Nachdem Schönbein den Einfluss des Lichtes auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs, auf den Oxydationsprocess kennen gelernt hatte und gegen die Resultate Williamson's zu der Ueberzeugung gelangt war, dass bei der Zerstörung des trocknen Ozons durch Erhitzen kein Wasser zum Vorschein kommt, gab er allmählich die Annahme von der Zusammengesetztheit des Ozons auf und

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 1847. Bd. 61. p. 13.

[2]) Poggendorff's Annalen. 1848. XV. p. 367.
Bericht über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. IX. 1851. p. 10.

trat der Ansicht von de la Rive ebenfalls bei,[1]) welche durch Versuche von Frémy und Becquerel[2]) von Neuem befestigt wurde, sofern auch diese beim Elektrisiren von reinem trocknen Sauerstoff Ozon erhielten. Frémy und Becquerel wollten den Namen Ozon mit dem Ausdrucke „elektrisirter Sauerstoff" vertauschen, sofern es der durch Elektrisiren in den Zustand erhöheter chemischer Thätigkeit versetzte Sauerstoff sei, nicht ein anderer Körper, was der Name Ozon anzudeuten scheinen könnte. Sie sprachen sich aber nicht darüber aus, ob das auf andere Weise erzeugte Ozon von dem elektrisirten Sauerstoff unterschieden werden sollte, oder ob das z. B. beim Verbrennen des Phosphors entstehende Ozon gleichfalls als elektrisirt angesehen werden sollte. Schönbein, welcher von Anfang an an der Ueberzeugung festgehalten hatte, dass das überall in seinen Wirkungen gleichbeschaffene Ozon, unter welchen Umständen es auch entstehen mochte, überall auch ein und derselbe Körper sei, verwarf deshalb jene von Frémy und Becquerel vorgeschlagene Bezeichnung.[3])

Als eine Fortsetzung und eine genauere Ausführung gewissermassen der Versuche Williamson's erschienen im Jahre 1853 die Untersuchungen Baumert's[4]) über das bei der Elektrolyse entstehende Ozon, aus denen nicht nur ebenfalls der Schluss gezogen wurde, es müsse dieses Ozon aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehen, sondern auch die Zusammensetzung als der Formel HO_3 entsprechend abgeleitet wurde. Dagegen bestätigte Baumert, dass reiner trockner Sauerstoff durch den elektrischen Funken allotropisirt werde zu der Modification, welche in ihren chemischen Wirkungen mit denen jenes HO_3 übereinstimme. Baumert behauptete somit wiederum, dass das bei der Elektrolyse entwickelte oxydirende Agens und das durch elektrische Entladungen

[1]) Journal für praktische Chemie. 1851. II. p. 81.
[2]) Comptes rendus hebd. XXXIV. 1852. p. 399.
[3]) Bericht über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. X. 1852. p. 82.
[4]) Poggendorff's Annalen. 1853. XXIX. p. 38.

erzeugte zwei verschiedene Dinge seien, wozu Schönbein[1]) später bemerkte, dass dennoch der Annahme Nichts im Wege stehe, es bilde sich bei der Elektrolyse des Wassers ursprünglich dasselbe Ozon, nämlich allotropischer Sauerstoff, welches auch unter anderen Umständen entsteht, und man müsse der Untersuchung Baumert's zufolge diesem Ozon die Eigenschaft beilegen, das Wasser zu HO_3 zu oxydiren, mit welcher Ansicht die von Meidinger[2]) nachgewiesene Thatsache damals in gewisser Weise übereinzustimmen schien, dass an der positiven Elektrode bei der Wasserelektrolyse Thénard's Wasserstoff-Superoxyd gebildet wird, welches Schönbein zu jener Zeit noch glaubte, als ein Hydrat des Ozons ansehen zu dürfen.

Die Richtigkeit der von Baumert gewonnenen Resultate bezüglich des Wasserstoffgehalts des bei der Elektrolyse erzeugten oxydirenden Gases wurde jedoch von Andrews[3]) (1855) und später von Houzeau[4]) bestritten. Andrews wiederholte mit kleinen Abänderungen Baumert's Versuche, erhielt zwar anfänglich der Art nach ähnliche Resultate, welche jedoch bei häufigerer Wiederholung so wenig unter einander übereinstimmten, dass Andrews mit Rücksicht auch darauf, dass Baumert nur zwei Bestimmungen zur Ableitung seines Schlusses benutzt hatte, die Gegenwart einer Fehlerquelle vermuthete. Nachdem diese in der That gefunden und beseitigt war, fielen die Versuche sämmtlich dahin aus, dass dem bei der Elektrolyse entstehenden Ozon ein Wasserstoffgehalt nicht zugeschrieben werden konnte. Andrews fand ferner die Bildung des in seinen Wirkungen mit jenem und mit dem durch Phosphor erzeugten ganz übereinstimmenden Ozons durch Elektrisiren reinen trocknen Sauerstoffs bestätigt und erklärte sich deshalb entschieden für Schönbein's Ansicht, dass nämlich das Ozon, unter welchen Umständen es auch entstanden sein möge,

[1]) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. I. Heft 1. 1854. p. 18.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 1853. XII. p. 57.

[3]) Poggendorff's Annalen. 1856. VIII. p. 435.

[4]) Comptes rendus hebdom. XLIII. 1856. p. 34.

ein und derselbe Körper, von einerlei Eigenschaften und gleicher Beschaffenheit, kein zusammengesetzter Körper, sondern Sauerstoff in einem allotropischen Zustande sei. Baumert[1]) fand indessen Fehler in der Versuchsmethode von Andrews und liess dessen Schlüsse, so weit sie sich auf das bei der Elektrolyse auftretende Ozon bezogen, nicht gelten, während auf der andern Seite Houzeau in dieser Beziehung zu demselben Resultate gelangte, wie Andrews, und gleichfalls die Bildung des Ozons durch Elektrisiren reinen trocknen Sauerstoffs bestätigte.

Schönbein[2]) hatte seine Aufmerksamkeit inzwischen hauptsächlich einigen Oxydationsprocessen und der Beschaffenheit des Sauerstoffs in Verbindungen zugewendet und eine Reihe von Erscheinungen beobachtet, aus denen hervorging, dass die „Erregung" des Sauerstoffs zu chemischer Thätigkeit, die Ozonisation keineswegs nur unter den drei bis dahin bekannten Umständen erfolgt, sondern höchst wahrscheinlich vielen Oxydationsprocessen, vielleicht jedem Oxydationsprocess voraufgeht, auch unter dem Einfluss des Lichts und der Wärme stattfindet, und Scoutetten[3]) behauptete, Ozon entstehe überall, wo Wasser bei niederer Temperatur verdampft, finde sich auch in dem von Pflanzen ausgeschiedenen Sauerstoff, so dass bei Berücksichtigung auch der von Schönbein schon frühzeitig erkannten Ozonerzeugung beim Gewitter die Bedeutung des erregten Sauerstoffs in der Natur eine grosse und allgemeine zu werden schien.

Schönbein erkannte den activen Sauerstoff in einigen

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 1857. Bd. 101. p. 88.

[2]) Chemische Beobachtungen über die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft. Basel. 1845.
Poggendorff's Annalen. 1846. VII. p. 89. 1847. XI. p. 517.
Bericht über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. 1851. IX. p. 18. p. 23. p. 26. 1852. X. p. 1. p. 10. p. 15. p. 36.
Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. I. Hft. 1. 1854. p. 18. p. 31. Hft. 2. 1855. p. 237. p. 246. Hft. 3. 1856. p. 355.

[3]) Comptes rendus hebd. 1856. XLII. p. 941. XLIII. p. 93.

Superoxyden, stellte ihn aus dem Silbersuperoxyd dar,[1]) nachdem Houzeau[2]) erregten Sauerstoff aus Bariumsuperoxyd abgeschieden hatte.

Die Geschichte des erregten Sauerstoffs trat in ein neues Stadium, als Schönbein[3]) beobachtete, dass dieselben Oxydationswirkungen, welche die Superoxyde einiger schweren Metalle hervorbringen, vom Wasserstoffsuperoxyd und einer Anzahl ähnlich wirkender Substanzen, die von Schönbein als sogenannte Sauerstoffträger bezeichnet worden waren, nur unter Mithülfe gewisser disponirender Ursachen geschehen, was Schönbein anfänglich sich dahin erklärte, dass der übertragbare Sauerstoff in letzteren Substanzen noch weiterer Anregung zu chemischer Thätigkeit bedürfe. Schönbein[4]) richtete dann seine Aufmerksamkeit darauf, dass nicht nur, wie Wöhler nachgewiesen hatte, Mangansuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig nach Aequivalentverhältnissen unter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs reduciren, sondern auch eine Reihe anderer metallischer Superoxyde sich in gleicher Weise mit dem Wasserstoffsuperoxyd gegenseitig katalysiren, dass ein Theil des Sauerstoffs des Wasserstoffsuperoxyds wie die Wärme zerstörend auf den übertragbaren erregten Sauerstoff einer andern Gruppe von Superoxyden und umgekehrt wirkt, dass letztere dieselben sind, welche unter keinen Umständen Wasserstoffsuperoxyd erzeugen, während das Wasserstoffsuperoxyd zu der Gruppe derjenigen Superoxyde gehört, welche unter keinen Umständen Chlor aus der Salzsäure zu entbinden im Stande sind, dagegen bei ihrer Zersetzung Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen vermögen. Die Superoxyde, welche zu einer dieser beiden Gruppen gehören, verhalten sich unter sich indifferent gegeneinander, die beiden Gruppen stehen in einem scharfen chemischen Gegen-

1) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. I. Hft. 2. 1855. p. 246.

2) Comptes rendus hebd. 1855. XL. p. 947.

3) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. I. Hft. 4. 1857. p. 467. II. Hft. 1. 1858. p. 9.

4) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. II. Hft. 1. 1858. p. 20. p. 31. p. 113.

satz zu einander; die einen wirken da reducirend, wo die anderen oxydirend gewirkt haben. Schönbein sah, dass das freie Ozon in demselben Gegensatz zu dem Wasserstoffsuperoxyd steht, wie die Superoxyde des Bleies, Mangans u. s. w. Dazu kam ferner, dass die letzteren Superoxyde und ihre Verwandten sich elektronegativ verhalten, wie das Ozon, während das Wasserstoffsuperoxyd ein elektropositives Verhalten zeigt.

Diese so auffallende Verschiedenheit des chemischen und voltaischen Verhaltens der beiden Superoxydgruppen, sagte Schönbein, kann ihren Grund in nichts Anderem haben, als in der Verschiedenartigkeit der Zustände des in beiden Gruppen enthaltenen activen Sauerstoffs. So gelangte Schönbein zu der Ueberzeugung, dass es ausser dem gewöhnlichen chemisch unthätigen Sauerstoff zwei erregte, active Sauerstoffmodificationen gebe, die sich zu einander wie positive und negative Elektricität verhalten, von denen je ein Aequivalent bei ihrem Zusammentreffen zu gewöhnlichem unthätigen Sauerstoff sich ausgleichen. Das Ozon bezeichnete Schönbein als negativ activen Sauerstoff, dessen Gegensatz als positiv activen Sauerstoff oder Antozon; die Körper, welche erregten Sauerstoff in übertragbarem Zustande enthalten, zerfallen in zwei Gruppen, in die Gruppe der Ozonide, wohin Blei-, Silber-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Wismuth-Superoxyd, ferner Uebermangan-, Chrom- und Vamadsäure gehören, und in die Gruppe der Antozonide, wohin die Superoxyde des Bariums, Strontiums, Calciums, der übrigen alkalischen Metalle, ferner das Wasserstoffsuperoxyd und gewisse in langsamer Oxydation begriffene organische Substanzen, wie das Terpentinöl, gehören.[1])

Dass Schönbein von diesem neuen Standpunkte aus auch das Verhalten der Salzbildner, über deren Natur als zusammengesetzte Körper Schönbein, wie bekannt, die Ansicht Berthollet's aufrecht erhält, in sehr beachtenswerther Weise deutete, und zwar als dem Verhalten der

[1]) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. II. Hft. 2. 1859. p. 139. p. 146. p. 161.

Ozonide entsprechend, mag, so fern es dem Zweck dieser Einleitung ferner liegt, nur beiläufige Erwähnung finden.

Es handelte sich fortan für Schönbein nicht mehr allein darum, zu zeigen, dass dem Oxydationsprocesse die Erregung des unthätigen Sauerstoffs, die Ozonisation vorausgehe, sondern darum, dass die „chemische Polarisation" des neutralen Sauerstoffs bei jeder Oxydation stattfinde, denn so wie niemals nur die eine der beiden Elektricitäten erregt werden könne, so müsse höchst wahrscheinlich auch da, wo es sich um Erregung des unthätigen Sauerstoffs zu chemischer Action handele, immer zugleich der positiv- und der negativ-active Sauerstoff auftreten.[1])

Eine Revision des Vorgangs der langsamen Verbrennung des Phosphors ergab zunächst, dass in der That dabei auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, also ein Antozonid; schon aus früherer Zeit datirende Beobachtungen über die Producte der langsamen Verbrennung des Aethers fanden jetzt ihre Aufklärung, indem sich zeigte, dass auch hier Wasserstoffsuperoxyd entsteht. In gleicher Weise ergab sich das Stattfinden der chemischen Polarisation des Sauerstoffs an der positiven Elektrode bei der Elektrolyse des Wassers, wo das Entstehen von Wasserstoffsuperoxyd, also von Antozon, ausser dem frei werdenden Ozon schon durch die früheren Untersuchungen Meidinger's nachgewiesen war, dessen Angaben Schönbein bestätigt fand und besonders hervorhob, dass nur dann Wasserstoffsuperoxyd in dem elektrolysirten Wasser zu finden ist, wenn die Umstände von der Art sind, dass freies Ozon zum Vorschein kommt. Alsdann entdeckte Schönbein,[2]) dass auch bei der langsamen Oxydation einiger Metalle, wie des Zinks, Kadmiums, Bleies, Kupfers, in atmosphärischer Luft bei Gegenwart von Wasser ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd entsteht, während es bei dem bekannten Verhalten dieser Metalle zum Ozon keinem Zweifel unterliegen konnte, dass dieselben ihrerseits sich mit

[1]) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. II. Hft. 3. 1859. p. 251.

[2]) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. II. Hft. 4. 1860. p. 426.

dem bei der Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffs entstehenden Ozon verbunden hatten, das Wasser mit dem Antozon. In der zwischen Wasser und positiv-activem Sauerstoff bestehenden Anziehung erkannte eben Schönbein[1]) die Rolle, welche das Wasser bei allen langsamen Oxydationsprocessen in atmosphärischer Luft hat.

Als die letzten Hauptmomente in der Geschichte des erregten Sauerstoffs ist einerseits die Darstellung des positiv-activen Sauerstoffs, des Antozons im freien Zustande aus einem Antozonid zu bezeichnen, anderseits die Darstellung des negativ-activen Sauerstoffs, des Ozons, aus einem Ozonid, gleichfalls im freien Zustande und mit allen Eigenschaften, welche das bei der Verbrennung des Phosphors, beim Elektrisiren auftretende Ozon darbietet.[2]) Dass Sauerstoff im erregten Zustande aus dem Bariumsuperoxyd entwickelt werden kann, hatte schon früher Houzeau beobachtet: Schönbein[3]) erkannte jetzt, dass dieser erregte Sauerstoff nicht Ozon ist, sondern das mit der grossen Affinität zum Wasser begabte Antozon; während er[4]) durch Zersetzung des in reiner Schwefelsäure gelösten übermangansauren Kalis mit Bariumsuperoxyd erregten Sauerstoff entwickeln konnte, der die Eigenschaften des Ozons hatte, ein Versuch, der jedoch noch weiterer Aufklärung bedarf.

Worin die Zustandsverschiedenheiten des Sauerstoffs begründet sein mögen, darüber hat sich Schönbein nicht weiter ausgesprochen; namentlich bis zu der Zeit, da die Doppelheit des erregten Zustandes erkannt wurde, begnügte man sich ziemlich allgemein mit dem Ausdruck Allotropie, und Schönbein hält den vom Phosphor, von der Kohle und anderen festen Körpern entlehnten Begriff der Allotropie auch jetzt noch fest für die drei Sauerstoffzustände, wo-

[1]) Daselbst p. 448.

[2]) Schönbein hatte übrigens schon früher (1855) Ozon aus Silbersuperoxyd abgeschieden, scheint jedoch auf den neueren Versuch mehr Gewicht zu legen.

[3]) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. III. Hft. 2. 1861. p. 155.

[4]) Daselbst. Hft. 3, 1862. p. 305.

bei jedoch noch hervorgehoben zu werden verdient, dass Schönbein von Anfang an ein Gewicht darauf legte, Ozon und Antozon nur als einen relativen Gegensatz ansehen zu wollen, wie er denn später auch Beobachtungen für die Ueberführbarkeit des einen erregten Sauerstoffzustandes direct in den andern,[1]) für die Möglichkeit der plötzlichen Umwandlung des einen in den andern geltend machte. Von anderen Seiten, so weit das Ozon als reiner Sauerstoff anerkannt wurde, waren verschiedene Ansichten über das Wesen desselben als erregter Sauerstoff aufgestellt worden, unter denen auch wegen ihres Anschlusses an gewisse andere chemische Theorien die Ansichten von de la Rive und von Clausius ganz besonders beachtenswerth und wichtig erscheinen. Da aber der Verlauf der Untersuchung selbst zu einer eingehenden Erörterung dieser Ansichten führen wird, so verweile ich an dieser Stelle bei denselben nicht.

[1]) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. III. Hft. 3. 1862. p. 317.

Erster Abschnitt.

Die Beziehungen der Elektricität zum Sauerstoff.

I. Der elektrisirte Sauerstoff.

Im Anschluss an die bis zum Ende des Jahres 1861 vorliegenden Beobachtungen Schönbein's über die sogenannte chemische Polarisation des Sauerstoffs, über das Auftreten von zwei sich gegensätzlich zu einander verhaltenden erregten Zuständen des Sauerstoffs, sollte es die Aufgabe dieses ersten Theiles meiner Untersuchungen sein, zu prüfen, ob sich die Wirkung der Elektricität auf den gewöhnlichen Sauerstoff darauf beschränkt, einen Theil desselben in Ozon zu verwandeln, wie es das Ergebniss der bisherigen Untersuchungen war, oder ob, wie es Schönbein für alle Fälle postulirt hatte, auch da, wo aus dem gewöhnlichen unthätigen Sauerstoff durch Elektrisiren das negativ-active Ozon erzeugt wird, auch das positiv-active Antozon auftritt.

Siemens hatte zuerst die Erfahrung gemacht, dass da, wo unter starker Spannung der Uebergang der Elektricität durch die Luft ohne Funken, ohne starke Wärme- und Lichtentwicklung stattfindet, viel Ozon erzeugt wird, und derselbe hatte, von dieser Erfahrung ausgehend, einen Apparat zur Ozonisirung des Sauerstoffs durch inducirte Ströme construirt,[1]) der im Wesentlichen eine langgestreckte Leydener

[1]) W. Siemens. Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähten. — Poggendorff's Annalen 1857. Bd. XII. p. 66. p. 120.

Flasche bildet, deren innere und äussere Belegung nicht nur durch eine dünne Glasschicht, sondern auch durch eine dünne Luftschicht von einander getrennt sind, in welcher eben die Ozonerzeugung stattfindet, wenn die innere und äussere Belegung mit den Enden der secundären Spirale eines kräftigen Inductionsapparats in Verbindung gesetzt werden.

von Babo construirte nach demselben Princip einen äusserst zweckmässigen und wirksamen Apparat,[1]) dessen er sich selbst zu Untersuchungen über das Ozon bediente, welche, so weit sie bisjetzt mitgetheilt wurden, als wichtigstes Resultat die Bestätigung dafür lieferten, dass das durch Elektrisiren erzeugte Ozon keinen Wasserstoff enthält.

Der freundschaftlichen Güte des Herrn Prof. von Babo verdanke ich einen solchen Apparat, und ich fand seine Erfahrung bestätigt, dass derselbe unter sonst gleichen Umständen zur starken Ozonerzeugung wirksamer ist, als der von Siemens construirte Apparat, welchen ich an einem im Besitz des Herrn W. Weber befindlichen Exemplar prüfen konnte.

Ich habe daher, wo nichts Anderes angegeben ist, den v. Babo'schen Apparat zu meinen Untersuchungen benutzt. Derselbe ist zwar schon in den Verhandlungen der Freiburger naturforschenden Gesellschaft a. a. O. beschrieben: gleichwohl dürfte eine kurze Darstellung seiner Einrichtung hier am Platze sein.

Zwölf ungefähr 5 Decimeter lange Stücke sehr feinen Kupferdrahts, wie er zum Ueberspinnen von Geigensaiten gebraucht wird, sind je in eine möglichst dünn ausgezogene Glasröhre der ganzen Länge nach eingeschoben. Jede dieser feinen, dünnwandigen, ungefähr 0,3 Mm. weiten, einen Kupferdraht enthaltenden Glasröhren ist an dem einen Ende über dem Draht zugeschmolzen; in das andere Ende ist ein dünner Platindraht eingeführt, mit dem Kupferdraht zu leitender Verbindung zusammengedreht, und um diesen Platindraht ist die feine Glasröhre ebenfalls zugeschmolzen, so

[1]) Apparat zur Darstellung von Ozon. — Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B. II. p. 331.

dass der Platindraht einige Centimeter weit frei hervorragt. Die so hergerichteten zwölf feinen Glasröhren sind in eine etwa 7 Mm. weite Glasröhre von 6 Decimeter Länge eingeschoben, und zwar so, dass sechs jener feinen Röhren mit dem Ende, aus welchem der Platindraht hervorragt, nach Rechts, die anderen sechs mit dem entsprechenden Ende nach Links gerichtet sind, und ferner so, dass die feinen Röhren des einen Bündels möglichst gleichmässig unter denen des andern Bündels vertheilt sind. Die äussere umgebende Röhre ist nur so weit, dass die feinen Röhren eng aneinander liegen, sich vielfach berühren, und nur sehr enge Wege für einen durch die äussere Röhre geleiteten Luftstrom übrig bleiben.

Die jederseits aus dem Bündel der zwölf feinen Röhren hervorragenden sechs Platindrähte sind zu leitender Verbindung um einen stärkern Platindraht gewickelt, welcher seitlich durch die Wand der äussern Röhre herausgeführt ist, dazu bestimmt, mit den Enden der secundären Spirale eines Inductionsapparats in Verbindung zu treten. Die äussere Röhre ist beiderseits offen, so dass ein Luftstrom hindurchgetrieben werden kann, welcher seinen Weg zwischen den zwölf feinen Röhren entlang suchen muss. Die beiden Enden des Apparats sind vergrössert in Fig. 1 abgebildet.

Werden die aus der Röhre heraustretenden Platindrähte mit den Enden der secundären Spirale eines kräftigen Inductionsapparats in Verbindung gesetzt, so gehen die Entladungen vor sich von den sechs Kupferdrähten des einen Bündels zu denen des andern durch die Glaswände der feinen Röhren und durch den zwischen ihnen durchgeführten Luftstrom. Der auf der ganzen Länge der feinen Röhren erfolgende Uebergang der Elektricität findet ohne Funken und ohne starkes Geräusch statt. Bei Annäherung des Ohrs hört man nur ein schwaches knatterndes Geräusch, und im Dunkeln leuchtet das Bündel der feinen Röhren in der ganzen Länge mit röthlich-violettem Lichte.

Dass das leitende Innere der feinen Röhren aus Kupfer, einem leicht oxydirbaren Metall besteht, ist natürlich vollkommen unschädlich für den Zweck des Apparats, weil die

Luftschichten, auf deren Veränderung bei den Entladungen es abgesehen ist, gar nicht mit dem Metall (ausser den hervorragenden Platindrähten), sondern nur mit Glas in Berührung kommen. Es versteht sich von selbst, dass man statt des Kupferdrahts auch Platindraht in der ganzen Länge nehmen kann.

Die Elektricitätsquelle war in allen meinen Versuchen ein Funkeninductor von Stöhrer, wie ein solcher in Joh. Müller's Lehrbuch der Physik und Meteorologie 5. Aufl. 2. Band p. 390 abgebildet ist. Ich verdanke diesen für die in Rede stehenden Versuche äusserst zweckmässigen Apparat der Güte des Herrn Prof. W. Weber, welcher mir denselben über ein Jahr lang zur Benutzung überliess, wofür ich hier meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Der Inductor wurde durch drei oder vier grosse, sehr kräftige Bunsen'sche Elemente in Thätigkeit gesetzt.

Da, wie im Verlauf der Untersuchung einleuchten wird, das Hindurchsaugen eines Luftstroms durch die Ozonröhre für die meisten Versuche nicht anwendbar war, oder zu grosse Unbequemlichkeiten mit sich gebracht haben würde, so wurde der Luftstrom stets hindurchgedrückt. Wie dies bei den Versuchen mit reinen Gasen geschah, werde ich unten angeben; um einen Strom atmosphärischer Luft hindurchzutreiben, stand mir kein anderes in übriger Beziehung brauchbares Mittel zu Gebote, als das Gasometer. Mit der Anwendung desselben ist ein grosser Uebelstand verbunden, welcher auf andere Weise völlig ausgeglichen werden muss. Man erhält nämlich einen mit Feuchtigkeit gesättigten Luftstrom. Da nun, wie bereits von Babo angegeben hat, um so mehr Ozon erhalten wird, je trockner die den elektrischen Entladungen ausgesetzte Luft ist, und es bei meinen Versuchen auch gradezu eben darauf abgesehen war, die Wirkung der Elektricität auf völlig trockne Gase zu untersuchen, so mussten zwischen Gasometer und Ozonröhre möglichst wirksame Trockenvorrichtungen eingeschaltet werden.

Das Gelingen der meisten der im folgenden mitzutheilenden Versuche hängt, wie später näher zu erörtern sein

wird, so sehr davon ab, dass völlig trockne Gase durch die Ozonröhre strömen, dass ich unter allen Momenten in der Einrichtung der verschiedenen Versuche das Hauptgewicht auf die Trockenvorrichtungen legen muss. Ich habe anfänglich viel Zeit und Mühe vergeblich verwendet in Folge davon, dass ich nicht genügend für Trockenheit des Luftstroms gesorgt hatte. Die dem Zweck entsprechende Einrichtung bestand in Folgendem. (Fig. 2.) Zunächst an das Gasometer schliesst sich eine weite, über 1 Meter lange mit Chlorcalciumstücken gefüllte Glasröhre (Fig. 2. a.); an diese zwei oder drei ebenfalls möglichst weite, zusammen wenigstens 1 — $1^1/_2$ Meter lange Glasröhren, die mit groben Glasperlen (s. g. böhmische Perlen) gefüllt sind, deren Oberfläche mit englischer Schwefelsäure benetzt ist. (Fig. 2. b. b. b.) Der Gebrauch dieser Perlen als Träger der Schwefelsäure rührt von v. Babo her und ist in mehr als einer Beziehung dem des Bimsteins vorzuziehen. Solche Schwefelsäureröhren sind sehr reinlich, lassen sich sehr rasch herstellen und, wenn wasserhaltig geworden, sehr rasch wieder brauchbar machen; der Luftstrom kommt in hinreichend ausgedehnte Berührung mit der Schwefelsäure (klein und leicht eingerichtet sind solche Röhren auch für feinere quantitative Untersuchungen anwendbar), und ein Hauptvorzug der Glasperlen kommt bei solchen Versuchen zur Geltung, bei welchen es sich um Füllung mit reinen Gasen durch Verdrängen eines andern handelt. Ich habe wiederholt die Erfahrung gemacht, dass der Bimstein in seinen Poren die Gase so zurückhält, dass sehr lange Zeit vergeht, bis die Diffusion aus den Poren des Bimsteins in den Strom des andern Gases vollständig aufgehört hat, während eine mit jenen glatten Perlen gefüllte Röhre sehr rasch durch Verdrängen vollkommen rein von dem ursprünglich dieselbe anfüllenden Gase erhalten werden kann. Dieser grosse Vorzug der Glasperlen war auch bei einem Theil meiner Versuche von Wichtigkeit. Statt eines sehr langen derartigen Schwefelsäurerohrs bediene ich mich lieber mehrer kürzerer hintereinander, theils weil diese bequemer und rascher zu füllen sind, theils weil die Verdrängung der

wasserhaltig gewordenen Schwefelsäure und Nachfüllung der frischen nicht immer für die ganze Länge des Schwefelsäurerohrs nothwendig ist. Es versteht sich von selbst, dass diese Reinigung und Neufüllung der Röhren häufig geschehen muss.

Da der Luftstrom Schwefelsäure mitreissen kann, so schloss sich an das letzte Schwefelsäurerohr entweder nur ein mit Marmorstücken gefülltes Rohr (Fig. 2. c.) oder, wo dieses fehlerhaft hätte sein können, ein mit Stücken Kalihydrat und dahinter mit Chlorcalcium gefülltes Rohr. Aus diesem trat endlich der Luftstrom in die Ozonröhre. (Fig. 2. d.)

Um für alle Fälle die Geschwindigkeit des Luftstroms controliren zu können, war zwischen dem ersten grossen Chlorcalciumrohr und den Schwefelsäureröhren ein Kölbchen mit englischer Schwefelsäure angebracht, durch welche, als Ventil dienend, der Luftstrom gehen musste. (Fig. 2. e.) Nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Gasblasen durch die Schwefelsäure gingen, konnte die Stärke des Luftstroms bemessen und regulirt werden. Da es bis zu einem gewissen Grade von der Wirksamkeit der Trockenapparate abhängt, wie rasch der ursprünglich mit Feuchtigkeit gesättigte Luftstrom gehen darf, wenn er völlig trocken in die Ozonröhre gelangen soll, so ist auf dieses Moment ebenfalls sehr sorgfältig zu achten. Ich habe den Strom der Luft und der reinen Gase stets so regulirt, dass in der Stunde 4—5 Litres Luft durch den Apparat getrieben wurden.

Zum Beweise, dass bei meinen Versuchen, wenn Alles auf's Sorgfältigste eingerichtet war, die Luft völlig trocken in die Ozonröhre gelangte, habe ich nicht nur Controlversuche mit vorgelegten Chlorcalciumröhren angestellt, die nicht an Gewicht zunahmen, sondern auch Controlversuche mit Röhrchen, deren Wand mit wasserfreier Phosphorsäure beschlagen war; diese Röhrchen waren an beiden Enden zugeschmolzen, und die Spitzen wurden erst abgebrochen, nachdem sie eingefügt waren und der Luftstrom durch sie hindurchgehen sollte: der Beschlag verschwand nicht.

Die Verbindung der verschiedenen Theile der Gasleitung bis zur Ozonröhre kann mittelst Kautschukröhren und

Kork geschehen. Was aber die Weiterleitung des elektrisirten Luftstroms aus der Ozonröhre betrifft, so müssen hier andere Verbindungen für die Leitung gewählt werden. Die Verbindung mittelst eingeschliffener Glasröhren ist jedenfalls in sofern die beste Art, als dabei unter allen Umständen jede auf das Ozon wirkende Substanz ausgeschlossen ist; für meine Versuche würde aber die Anfertigung einer sehr grossen Zahl solcher eingeschliffener Röhren erforderlich und die Methode doch nicht für alle Fälle anwendbar gewesen sein, und ich habe folgende bereits von v. Babo vorgeschlagene Einrichtung gewählt. Die Ozonröhre, welche von einem Stativ getragen horizontal lag, war an ihrem Ausflussende vertical aufwärts gebogen und hier von einer unten durch Kork verschlossenen Glasröhre umgeben, die mit Quecksilber gefüllt wurde. (Fig. 2. f.) Aus der Mitte dieses Quecksilbernapfes ragte das Ende der Ozonröhre hervor; schmale, langgestreckte Glasglöckchen oder Helme, wie ich sie nennen will, konnten in das Quecksilbernäpfchen über die Oeffnung der Ozonröhre gestürzt werden (Fig. 2. g.), und diese Helme gingen in, entweder durch Anschmelzen oder durch Ausziehen mit ihnen in Verbindung gesetzte engere Glasröhren über, die, je nach dem Bedürfniss des Versuchs, von verschiedener Länge und in verschiedener Weise gebogen waren. Diese Verbindung mittelst eines Quecksilbernäpfchens ist gestattet, weil das vollkommen trockne Ozon das Quecksilber nicht oxydirt. Wenn der elektrisirte Luftstrom durch Vorlagen geleitet wurde, so waren dieselben durch mit Siegellack überzogene Korke verschlossen.

Es sollte also, wie schon angegeben, untersucht werden, ob ausser der Ozonerzeugung noch andere Veränderungen des Sauerstoffs durch die Elektricität bewirkt werden.

Als der nächstliegende Weg, der Beantwortung dieser Frage näher zu treten, erschien der, zunächst trockne atmosphärische Luft zu elektrisiren, das dabei erzeugte Ozon absorbiren zu lassen und zu sehen, ob das übrigbleibende Gasgemenge noch besondere Eigenschaften, verschieden von denen der atmosphärischen Luft, zeigen würde. Um die Luft ihres Ozongehalts zu berauben, kann man verschiedene

Mittel anwenden: die einen zerstören das Ozon, ohne dass dasselbe in eine Verbindung übergeführt wird, wie sehr hohe Temperatur, die anderen wirken dadurch, dass sie sich mit dem Ozon verbinden. Ich glaubte von vorn herein Grund zu haben, Mittel der ersteren Art nicht in Anwendung zu bringen, vielmehr durch eine leicht oxydirbare Substanz das Ozon aufnehmen zu lassen. Sehr viele Körper werden durch das Ozon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, aber nicht alle können verwendet werden, wenn es sich darum handelt, aus einem Luftstrom sofort sämmtliches Ozon sicher absorbiren zu lassen. Zu den Substanzen, welche in dieser Beziehung am sichersten wirken, gehört das Jodkalium. Eine Jodkaliumlösung, durch welche man den ozonhaltigen Luftstrom gehen lässt, nimmt vollkommen sicher sämmtliches Ozon bis auf die letzte Spur weg, auch ohne dass irgendwie für besonders ausgedehnte und längere Berührung der Gasblasen mit der Jodkaliumlösung gesorgt ist.

Leitet man den kräftig elektrisirten, vollkommen trocknen Luftstrom durch eine concentrirte wässrige Jodkaliumlösung und darauf durch destillirtes Wasser, so zeigt sich folgende merkwürdige Erscheinung. Vor dem Eintritt in die Jodkaliumlösung zeigt die Luft dem Auge nichts Auffallendes, sie ist vollkommen klar und durchsichtig; über der Jodkaliumlösung, wo die Luft ihres Ozongehaltes beraubt ist, und weiterhin bis zu ihrem Eintritt in das Wasser der zweiten Vorlage ist meistens ebenfalls Nichts zu bemerken; dagegen tritt der Luftstrom aus dem Wasser mit einem dicken weissen N e b e l hervor, der so stark sein kann, dass das Gefäss oberhalb des Wassers fast undurchsichtig wird, wenn es mit der nebeligen Luft sich anfüllt. Wenn die ganze Gasleitung trocken, die Jodkaliumlösung ganz concentrirt ist, keine Wassertropfen oberhalb der Jodkaliumlösung sich in der Vorlage oder in den Röhren finden, so dass der Luftstrom also erst in der zweiten Vorlage zum ersten Male mit reinem Wasser in Berührung kommt, so ist nur über diesem Wasser der starke Nebel zu sehen, und nur unter Umständen, wovon später, erscheint auch wohl ein jedoch bedeutend schwächerer Nebel schon über

der Jodkaliumlösung: ich will davon zunächst ganz absehen und mich nur an jene Haupterscheinung halten.

Der Nebel über dem Wasser gleicht vollkommen dem bei der Verdichtung heissen Wasserdampfes entstehenden Schwaden oder Brodem; eine Temperaturerhöhung aber von der Art, dass dieselbe bei dem Entstehen jener Nebel in Betracht gezogen werden könnte, findet nirgends statt: es herrscht in der Jodkaliumlösung, in der Wasservorlage, in dem Luftstrom durchaus die gewöhnliche Temperatur, von solchen Differenzen abgesehen, welche weniger als einen Grad betragen, und hier zunächst ganz irrelevant sind. Jene Nebel entstehen also mit Luft von gewöhnlicher Temperatur und mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, wobei ich sogleich bemerken will, dass innerhalb ziemlich weiter Grenzen die Temperatur auf das Entstehen jener Nebel ohne wesentlichen Einfluss ist; sie entstehen, wenn der desozonisirte Luftstrom statt durch Wasser von 20° C. über schmelzendes Eis, oder wenn er durch Wasser von 30—35° C. geleitet wird. (S. unten.)

Um die Nebel erscheinen zu lassen, ist es nicht nothwendig, den desozonisirten Luftstrom geradezu durch Wasser zu leiten; es genügt, ihn über eine Wasserschicht hinstreichen zu lassen oder ihn durch eine innen befeuchtete Röhre zu führen. Der Nebel entsteht auch, wenn man den desozonisirten Luftstrom in ein Gefäss mit recht feuchter Luft einleitet und endlich auch dann schon, wenn man ihn frei in die Atmosphäre ausströmen lässt, sobald diese nicht zu trocken ist.

Der Nebel erscheint unter sonst gleichen Umständen und innerhalb der angegebenen Temperaturgränzen um so mächtiger bis zu einem gewissen Maximum, je näher dem Sättigungspunkt der Wasserdampfgehalt des Raumes ist, in welchen man den desozonisirten Luftstrom leitet. Wird derselbe aus der concentrirten Jodkaliumlösung durch Röhren und Vorlagen geleitet, die bis auf die aus der Jodkaliumlösung stammende Feuchtigkeit trocken sind, so zeigen sich meistens nirgends Nebel, oder nur sehr schwache; man kann so den desozonisirten Luftstrom auf weite Strecken fort-

leiten, ohne dass etwas Besonderes an ihm zu bemerken wäre, durchsichtig, wie gewöhnliche Luft; sobald er aber mit Wasserdampf bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung kommt, so erscheint der Nebel. Man kann auch, um den Versuch ganz rein anzustellen, hinter die concentrirte Jodkaliumlösung einen kleinen Trockenapparat einschalten, um die aus derselben stammende Feuchtigkeit absorbiren zu lassen: der Luftstrom ist dann unter allen Umständen ganz frei von Nebel, so lange er trocken bleibt, bildet aber sofort Nebel, wenn man ihn mit Wasserdampf in Berührung bringt. Lässt man den noch nebelfreien desozonisirten Luftstrom durch einen trocknen leeren Kolben gehen, bis dieser mit elektrisirter Luft angefüllt ist, so kann man dann denselben verschlossen eine Weile hinstellen: bringt man dann etwas Wasser hinein und schüttelt, so füllt sich der Kolben mit Nebel.

Es ist somit gewiss, dass zum Entstehen jener Nebel bei gewöhnlicher Temperatur die Gegenwart einer gewissen Menge Wasserdampf durchaus nöthig ist.

Die Nebel erscheinen unter den angegebenen Bedingungen nur so lange, als die elektrischen Entladungen in der Ozonröhre stattfinden. Berücksichtigt man die Zeit, welche nöthig ist, damit die elektrisirte Luft bis in das Wasser der zweiten Vorlage gelangt, so findet man ganz präcis von dem Augenblick des Beginns des Elektrisirens und von dem Augenblick des Auftretens der Ozonreaction in der Jodkaliumlösung an das Erscheinen der Nebel, und ebenso präcis hört die Erscheinung vollkommen auf, wenn das Elektrisiren unterbrochen wird, wobei natürlich auch die Zeit zu berücksichtigen ist, die zur Austreibung der noch vorhandenen elektrisirten Luft nöthig ist. Alle übrigen Versuchsbedingungen bleiben durchaus die gleichen, es geschieht Nichts, als dass das eine Mal der primäre Strom durch den Inductor geschlossen, das andere Mal derselbe unterbrochen wird.

Es kann demnach darüber kein Zweifel sein, dass von dem Elektrisiren des Luftstroms das Auftreten der Ursache jener mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden

Nebelbildung abhängig ist, dass unter denselben Bedingungen unter denen das Ozon erzeugt wird, die unbekannte Ursache jener Nebelbildung entsteht. Werden die Inductionsströme geschwächt, so kommt weniger Ozon zum Vorschein, und in demselben Masse nimmt auch unter sonst gleich bleibenden Bedingungen die Mächtigkeit des Nebels über dem Wasser der zweiten Vorlage ab.

Von den Bedingungen, welche erfüllt sein müssen, damit die Erscheinung des Nebels auftritt, ist bis jetzt eine bekannt, nämlich die Gegenwart einer gewissen Menge Wasserdampf: es würde zunächst zu beweisen sein, dass alle übrigen Bedingungen in dem zuerst elektrisirten und darauf durch Jodkalium desozonisirten Luftstrom enthalten sind, dass ausser dem Wasser keine Bedingung von Aussen mehr hinzuzutreten braucht. Fängt man die in der concentrirten Jodkaliumlösung desozonisirte Luft über ausgekochtem Wasser auf, so füllt sich das Gefäss mit dickem Nebel an.

Obwohl man die Producte der Oxydation des Jodkaliums durch Ozon kennt und weiss, dass diese nicht die Veranlassung zum Entstehen jenes Nebels sein können, so ist es doch nothwendig, hier jeden Verdacht auszuschliessen. Wenn die gesuchte Ursache der Nebelbildung nicht schon in dem elektrisirten Luftstrom vor Eintritt in die Jodkaliumlösung enthalten wäre, sondern erst aus der Jodkaliumlösung stammte, so würde man erwarten müssen, dass die Nebel unter den angegebenen Umständen nicht entstehen, wenn andere Substanzen zur Absorption des Ozons an Stelle des Jodkaliums gebracht werden. Dem ist aber nicht so. Das Ozon kann auch durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure vollkommen absorbirt werden, ferner auch durch eine Eiweisslösung und noch andere organische Substanzen: stellt man den Versuch auf übrigens ganz gleiche Weise unter Einschaltung dieser Substanzen an, so treten die Nebel unter denselben Bedingungen und in der gleichen Weise auf, wie bei Anwendung des Jodkaliums zur Absorption des Ozons. Die genannten Substanzen sind aber so verschieden, dass man unmöglich den Verdacht hegen kann, sie alle lieferten bei der Oxydation durch Ozon die Ursache jener Nebelbildung.

Es lässt sich aber auch direct beweisen, dass die Ursache der Nebelbildung schon in der elektrisirten Luft enthalten ist, wie sie aus der Ozonröhre ausströmt, dass die Absorption des Ozons aus dieser Luft durch oxydirbare Substanzen keine nothwendige Bedingung dafür ist, dass dieselbe mit Wasserdampf Nebel bildet.

Wenn ein völlig trockner, möglichst stark elektrisirter Luftstrom aus der Ozonröhre direct durch Wasser oder durch eine Röhre, die innen mit Wasser benetzt ist, geleitet wird, so erscheinen die Nebel ebenfalls; dieselben kommen in diesem Falle also neben dem Ozon zum Vorschein.

Dieser Versuch gelingt nur, wenn die hervorgehobenen Bedingungen erfüllt sind, er gelingt schwerer, als die bisher mitgetheilten Versuche. Im Anfang meiner Untersuchung, ehe ich eine Reihe von Erfahrungen über den Einfluss der Gegenwart sehr geringer Mengen von Feuchtigkeit in der Ozonröhre und über die Unzulänglichkeit meiner anfänglich angewendeten Trockenvorrichtungen gemacht hatte, gelang es mir nicht oder nur höchst unvollkommen, die Nebel in dem Ozon-haltigen Luftstrom zum Vorschein zu bringen. Wenn man in der vorher besprochenen Weise die Nebel in dem zuerst desozonisirten Strom erscheinen lassen will, so gelingt der Versuch schon einigermassen, wenn die Elektrisirung auch nicht bei völliger Trockenheit stattfindet, auch wenn mässig stark elektrisirt wird, kurz es erfordert das Gelingen des Versuchs nicht grade durchaus die allergünstigsten Bedingungen, obwohl die Mächtigkeit, mit der die Nebel erscheinen, allerdings sehr von der Trockenheit in der Ozonröhre und in der Leitung bis zum Jodkalium und von der Stärke der Elektrisirung abhängt. Der jetzt in Rede stehende Versuch gelingt aber überhaupt gar nicht, wenn nicht in den beiden genannten Beziehungen die allergünstigsten Bedingungen herrschen, und zwar kommt es noch weniger auf die starke Elektrisirung als auf möglichste Trockenheit im ganzen Apparat an bis zu der Stelle, wo man das Auftreten der Nebel in dem Ozon-haltigen Luftstrom verlangt. Hier aber muss ferner derselbe auch sofort mit Wasserdampf sich sättigen können, wenn Nebel erschei-

nen soll; ein geringerer Feuchtigkeitsgrad, welcher hinreichen würde zur Nebelbildung in dem desozonisirten Luftstrom, genügt nicht nur nicht zur Nebelbildung in dem Ozonhaltigen Strom, sondern bedingt auch, dass später bei Zulassung von mehr Wasserdampf kein Nebel mehr zum Vorschein kommt. Deshalb ist es so wichtig, dass der elektrisirte Luftstrom auf seinem Wege bis zur Berührung mit tropfbarem Wasser absolut trocken bleibt und nicht etwa allmählich feucht wird. Also auch bezüglich der in dem Wasserdampf gegebenen Bedingung zur Nebelbildung sind günstigere Bedingungen erforderlich, wenn der Nebel in dem Ozon-haltigen Luftstrom erscheinen soll, als für den Fall, dass man zuvor das Ozon aus dem Luftstrom entfernt.

So erscheinen denn auch niemals Nebel, wenn man den elektrisirten Luftstrom direct in die Atmosphäre ausströmen lässt, die mit Wasserdampf nicht ganz gesättigt ist. Bringt man aber nur einen Wassertropfen auf den Rand der Oeffnung der Ozonröhre, so erscheint Nebel; man muss sich aber hüten, von dem Wasser in die Ozonröhre hineinfliessen zu lassen, denn sobald dieses dann nicht mehr ausreicht, den Luftstrom sofort ganz mit Feuchtigkeit zu sättigen, vielmehr denselben nach und nach feucht werden lässt, so verschwinden nicht nur die Nebel, sondern es verschwindet oder vermindert sich auch erheblich die Möglichkeit zur Nebelbildung unter anderen Umständen. Man kann auch den befeuchteten Finger nahe über die Oeffnung der Ozonröhre halten: der Finger dampft dann mit weissem Nebel.

Gelingen die angegebenen Versuche nicht, dann kann man vollkommen sicher schliessen, dass entweder die Luft in der Ozonröhre nicht völlig trocken ist, oder dass die Elektrisirung nicht kräftig genug ist.

Aus den mitgetheilten Versuchen, welche bei anderer Gelegenheit wieder zur Sprache kommen und näher erörtert werden müssen, soll hier nur der Schluss gezogen werden, dass die Ursache für die Nebelbildung schon in dem elektrisirten, noch Ozon-haltigen Luftstrom enthalten ist. Da nun der Einwirkung der Elektricität ein völlig trocknes Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff ausgesetzt wird, dieses

Gemenge auch vollkommen frei von allen bekannten Verunreinigungen der atmosphärischen Luft sein kann, ohne dass die Resultate der Versuche im Geringsten alterirt werden, so sind die Vermuthungen über die Ursache der Nebelbildung (ausser dem Wasser) nun so weit beschränkt, dass dieselbe nur noch entweder in dem Sauerstoff, oder in dem Stickstoff des elektrisirten Luftstroms oder in einer Verbindung dieser beiden Stoffe gesucht werden kann. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, ist der einfachste und sicherste Weg, zunächst reine Gase der Einwirkung der Elektricität zu unterwerfen.

Der Sauerstoff wurde für diese Versuche aus reinem chlorsauren Kali allein oder aus einer Mischung von chlorsaurem Kali und Braunstein entwickelt. In letzterem Falle sind, wie bekannt, dem Sauerstoff kleine Mengen von Chlor beigemischt, und es wurde daher das Gas durch Jodkaliumlösung gewaschen. Wenn man das Sauerstoffgas aus der Retorte zuerst in einem Gasometer sammelt und dann von diesem aus den Apparat füllt, so kann man nicht behaupten, dass das Gas vollkommen rein sei; denn abgesehen von dem gewöhnlich im Gasometer vorhandenen schädlichen Raum findet Diffusion von Stickstoff aus dem Wasser in das aufgesammelte Gas statt. Ich habe deshalb meistens den Sauerstoff direct aus der Retorte mit vorgelegtem Jodkalium durch die Trockenröhren in die Ozonröhre geleitet.

Dabei ist eine nicht geringe Schwierigkeit zu überwinden: der Sauerstoffstrom darf nämlich nicht unregelmässig und nicht schneller gehen, als die Trockenapparate es zulassen, wenn der Gasstrom völlig getrocknet werden soll, eine Bedingung, welche für die Versuche mit reinem Sauerstoff ebenso erfüllt werden muss, wie für die Versuche mit Luft. Dies war der Grund, weshalb das chlorsaure Kali mit Braunstein vermischt wurde, sofern sich dabei leichter das Eintreten stürmischer Gasentwicklung vermeiden lässt; auch wurde aus demselben Grunde noch mit Vortheil Gebrauch von einer Erfahrung von Babo's gemacht, dass nämlich bei Zumischung von gepulvertem Kochsalz ausser Braunstein es noch leichter ist, eine regelmässige Gasent-

wicklung zu unterhalten. Unter allen Umständen aber bedurfte es der steten Sorgfalt eines Gehülfen, die Erhitzung der Retorte so zu reguliren, dass die Gasblasen mit der bekannten Geschwindigkeit und Regelmässigkeit das Schwefelsäureventil passirten. Ich habe mir anfangs auch wohl dadurch geholfen, dass dem Sauerstoffstrom ein zweiter vor den Trockenapparaten sich abzweigender, durch Wasser gesperrter Ausweg gegeben wurde, der mit Hülfe eines Hahns je nach Bedürfniss erweitert oder verengert wurde, so dass der Hauptstrom immer auf nahezu gleicher Stärke erhalten wurde.

Nachdem die Sauerstoffentwicklung so lange gedauert hatte, dass Retorte und Jodkaliumvorlage sicher als frei von Stickstoff angesehen werden konnten, geschah die Füllung der Trockenröhren und der Ozonröhre nebst den an diese sich anschliessenden Vorlagen in einem Theile der Versuche einfach durch Verdrängen der atmosphärischen Luft: ich liess den Sauerstoffstrom $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden hindurchgehen, ohne zu elektrisiren, und da nun der von fester Substanz und Flüssigkeit leere Binnenraum des ganzen Apparats auf allerhöchstens 500 CC. geschätzt werden konnte, so war wohl anzunehmen, dass nach jener Zeit der Apparat mit reinem Sauerstoff gefüllt war. Dass sämmtliche Verbindungen in der Leitung luftdicht schlossen, wurde durch besondere Controlversuche (mittelst Druckverminderung im Apparat) constatirt.

In einem andern Theil der Versuche wurde die atmosphärische Luft aus dem Apparate zuerst durch einen Stunden lang andauernden Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff verdrängt, und dann erst wurde während starker schon seit einiger Zeit stattfindender Sauerstoffentwicklung mittelst Drehung eines Hahns der Sauerstoffstrom in den Apparat gelassen, der nun erst wieder die Kohlensäure oder den Wasserstoff verdrängen musste.

Endlich wurde die Füllung auch unter Zuhülfenahme der Luftpumpe vorgenommen. Bei diesen Versuchen wurde am Ausfluss der Ozonröhre an Stelle der Verbindung mittelst Quecksilber eine feste Verbindung mittelst lackirten

Korks gesetzt. Es schlossen sich drei Vorlagen an die Ozonröhre, die der Gasstrom nach einander passiren musste, entweder enthielt die erste concentrirte Jodkaliumlösung, die anderen beiden Wasser oder alle drei enthielten Wasser. Die dritte Vorlage stand mit dem Recipienten der Luftpumpe in Verbindung. Das Glasrohr, welches die Ozonröhre mit der ersten Vorlage verband, hatte einen langen vertical abwärts gebogenen Seitenarm, dessen unteres offenes Ende in Quecksilber tauchte und welches als Barometer diente. Die Retorte, in welcher der Sauerstoff entwickelt wurde, stand zunächst mit der Jodkalium-Waschflasche, diese mit den Trockenröhren in Verbindung, so dass also nach Herstellung sämmtlicher Verbindungen der ganze Apparat auf der einen Seite durch die Retorte, auf der andern Seite durch das Ventil der Luftpumpe abgeschlossen war. Die Verbindung aber der Waschflasche mit den Trockenapparaten war durch einen Hahn mit T-förmiger Bohrung vermittelt, welcher entweder den Sauerstoff aus der Waschflasche in die Atmosphäre ausströmen liess und dann die Trockenröhren absperrte, oder den Sauerstoff in diese leitete unter Absperrung der atmosphärischen Luft; der Hahn war so angebracht, dass kein schädlicher Raum vorhanden war. Sämmtliche Verbindungen waren durch in Weingeist aufgelöstes Siegellack luftdicht gemacht.

Zunächst wurde der genannte Hahn so gestellt, dass unter starker Entwickelung der Sauerstoff in die Atmosphäre entweichen konnte, wobei Retorte und Waschflasche sich mit reinem Sauerstoff füllten. Nachdem dies lange genug angedauert hatte, wurde der übrige Apparat bis zu jenem Hahn, der ihn sperrte, ausgepumpt bis auf $^1/_2 — ^1/_3$ Atmosphäre, womit die Controle über die Sicherheit der Verbindungen verbunden war. Dann wurde durch Drehen jenes Hahnes der Sauerstoffstrom, nicht zu rasch, in den luftverdünnten Raum eingelassen, der Hahn wieder zurückgedreht, von Neuem ausgepumpt und so fort bis zu 10 bis 12 Mal nach einander. Es erfordert einige Uebung und Aufmerksamkeit, während des Einlassens des Sauerstoffs einerseits den Strom nicht zu schnell gehen und anderseits

auch keine zu starke Druckerhöhung in der Retorte zu Stande kommen zu lassen, welche letztere am wenigsten durch Minderung der Wärmezufuhr während des Einlassens des Sauerstoffs in den Apparat zu vermeiden gesucht werden darf, weil die Jodkaliumlösung in der Waschflasche jener Druckerhöhung ebenfalls unterworfen ist und sofort in die Retorte aufsteigen würde.

Damit aber dann, wenn in der beschriebenen Weise die Füllung des Apparats geschehen war, fortan der Sauerstoff hindurchströmen konnte, ohne dass mit Rücksicht auf Wiederholung des Versuchs die Verbindung mit der Luftpumpe zerstört oder der Strom immer durch die Pumpe geführt werden musste, war vor dem Recipienten ein zweiter Hahn mit T-förmiger Bohrung eingeschaltet, welcher die Vorlagen des Ozonapparates entweder mit dem Recipienten in Verbindung setzte oder dieselben in die Atmosphäre ausmünden liess.

In dem auf die eine oder andere der vorstehend beschriebenen Arten mit reinem Sauerstoff gefüllten Apparat wurde nun das beim Elektrisiren erzeugte Ozon zunächst auch wieder durch concentrirte Jodkaliumlösung absorbirt, und der desozonisirte Strom musste dann zwei Wasservorlagen passiren (diese Vorlagen waren, wie bemerkt, bei allen Versuchsweisen stets von Anfang an schon am Platze und unterlagen in derselben Weise der Reinigung von Stickstoff, wie der übrige Apparat): wenn zwischen diesen beiden Wasservorlagen, von denen die zweite natürlich als Sperrflüssigkeit gegen die Atmosphäre dienen musste, die Nebel zum Vorschein kamen, so war es zweifellos, dass der Stickstoff bei der Nebelbildung unbetheiligt ist.

Das vollkommen sichere und constante Ergebniss aller Versuche ist, dass die Nebel in reinem elektrisirten Sauerstoff beim Zusammentreffen mit Wasser in derselben Weise und mit derselben Mächtigkeit und Beschaffenheit erscheinen, wie beim Elektrisiren der atmosphärischen Luft.

Der Versuch mit dem reinen Sauerstoff wurde mit dem eben genannten Resultat im Ganzen 22 Mal angestellt, darunter 3 Mal unter Anwendung der Luftpumpe.

Während der ganzen Zeit, die zur Füllung des Apparats mit Sauerstoff verstrich, erschien keine Spur eines Nebels in den Vorlagen hinter der Ozonröhre; sobald elektrisirt wurde und die starke Ozonreaction im Jodkalium auftrat, füllten sich die Wasservorlagen mit Nebel. Dieselben erschienen unverändert, wie lange auch das Elektrisiren fortgesetzt wurde; es wurde gewöhnlich mehre Stunden lang der Sauerstoffstrom unterhalten: sobald aber das Elektrisiren unterbrochen wurde, verschwanden auch die Nebel. Eine Abnahme der Nebel zeigte sich während des Elektrisirens nur dann, wenn die Geschwindigkeit des Gasstroms zu gross wurde, so dass derselbe nicht mehr gehörig getrocknet wurde; dass diese Hauptbedingung bei diesen Versuchen nicht so leicht für eine längere Zeit constant erhalten werden kann, wie bei einem durch den Hahn des Gasometers zu regulirenden Luftstrom, versteht sich von selbst, der Versuch mit dem reinen Sauerstoff gelingt deshalb schwieriger.

Dies gilt besonders wiederum für den Fall, dass man die Nebel nicht in dem desozonisirten, sondern in dem noch Ozon-haltigen Sauerstoffstrom zum Vorschein kommen lassen will. Ich habe auch diesen Versuch wiederholt angestellt und zwar in der Weise, dass der elektrisirte Sauerstoffstrom sofort zwei Wasservorlagen passiren musste, die frei von Stickstoff waren: zwischen beiden Wasserschichten erschienen die Nebel auch hier.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass es mir nicht von Anfang an gelang, bei Versuchen mit reinem Sauerstoff das Resultat zu erhalten, welches die späteren Versuche ohne Ausnahme lieferten: wenn der Sauerstoff aus dem Gasometer durch den Apparat geleitet wurde, so erschienen Nebel, bei unmittelbarer Verbindung mit der Retorte erschienen sie nicht: da ich noch nicht wusste, wie viel von der Trockenheit des Gases abhängt und den rascheren und unregelmässigen Strom im letztern Falle noch nicht beachtete und nicht vermied, so lag es nahe, an eine Verunreinigung des Gases mit Stickstoff im erstern Falle zu denken und ich war in der That anfänglich einige Zeit der Mei-

nung, die Gegenwart des Stickstoffs sei nothwendig zum Entstehen der Nebel.

Auch will ich bei dieser Gelegenheit einige Versuche erwähnen, die mit anderen reinen Gasen angestellt wurden. Das Elektrisiren eines Stromes von reinem Stickstoff hatte durchaus keine für die Sinne wahrnehmbare Veränderung dieses Gases zur Folge. Auch bei diesem Versuche war ich anfänglich einer mit der vorher genannten zusammentreffenden Täuschung unterworfen: die Röhre mit im Wasserstoffstrom reducirten glühenden Kupferspähnen, in welcher der Sauerstoff der atmosphärischen Luft absorbirt werden sollte, war nicht lang genug; es erschienen schwache Nebel in dem für rein gehaltenen Stickstoffstrom; als aber in demselben Strom auch ein Stück Phosphor schwach leuchtete, wurde eine weite Röhre von der doppelten Länge der gewöhnlichen Verbrennungsöfen zur Sauerstoffabsorption angewendet, und nun erschien keine Spur von Nebel. Wasserstoff erlitt beim Elektrisiren gleichfalls keine Veränderung seines gewöhnlichen Verhaltens.

Wenn mit Hülfe eines dreischenkligen Rohrs ein reiner trockner Stickstoffstrom mit trocknem Sauerstoff in verschiedenem Verhältniss vermischt wurde, so erschien beim Elektrisiren immer Ozon und die Ursache zur Nebelbildung. Man kann bei solchen Versuchen das Verhältniss der beiden Gase sehr gut controliren durch Beobachtung der Geschwindigkeit, mit welcher die beiderlei Gasblasen vor ihrer Vermischung durch eingeschaltete Flüssigkeitsventile gehen, in denen die Einleitungsröhren aus den beiden Hälften einer durchgeschnittenen Glasröhre bestehen, so dass die Gasblasen bei gleicher Form und Grösse der Oeffnung der Röhren gleiche Grösse haben. Wenn das Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff bedeutend kleiner ist, als in der atmosphärischen Luft, so erscheint beim Elektrisiren auch merklich weniger Ozon, und schwächere Nebel kommen zum Vorschein. Aber selbst bei Zumischung von sehr geringen Spuren von Sauerstoff war dessen Gegenwart sowohl an schwacher Ozonreaction, als an der Möglichkeit schwacher Nebelbildung zu erkennen.

Man wird keinen ernstlichen Einwand aus dem Umstande machen können, dass in allen obigen Versuchen der Sauerstoff immer aus chlorsaurem Kali entwickelt wurde, unter Beseitigung des etwaigen Chlorgehalts: doch will ich hier bemerken, dass unten bei anderer Gelegenheit auch Versuche mit elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff angegeben werden, bei dessen Elektrisirung gleichfalls neben Ozon auch die Ursache für die Nebelbildung mit Wasserdampf erzeugt wird.

Dass das beim Elektrisiren der Luft entstehende Ozon Sauerstoff ist, und dass zu seiner Erzeugung nur trockner Sauerstoff nothwendig ist, war durch die Versuche von de la Rive, Marchand, Frémy und Becquerel und von Babo bereits bewiesen, und es ist kaum nöthig hervorzuheben, dass meine Versuche diesen Satz von Neuem bestätigt haben. Ebenso sicher ist es, dass in dem trocknen elektrisirten Sauerstoff auch die Ursache jener merkwürdigen Erscheinung der Nebelbildung mit Wasserdampf bei gewöhnlicher Temperatur enthalten ist: die Ursache dieser Erscheinung ist Sauerstoff.

Es sind noch zwei Ansichten möglich über Wesen und Ursprung des nebelbildenden Sauerstoffs. Man könnte annehmen wollen, dass das Ozon in Berührung mit Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten zum Theil eine Umwandlung seiner Eigenschaften erlitte, in eine besondere Modification plötzlich verwandelt würde, die weder gewöhnlicher Sauerstoff ist, noch irgend eine der charakteristischen Eigenschaften des Ozons besitzt, welche geruchlos ist und unter Verlust des starken Oxydationsvermögens die Eigenschaft erlangt habe, mit Wasserdampf Nebel zu bilden. Man würde also annehmen müssen, dass beim Durchleiten des Ozons durch Jodkaliumlösung oder alkalische Lösung von Pyrogallussäure oder andere leicht oxydirbare Körper nicht sämmtliches Ozon zur Oxydation derselben verwendet werde, sondern ein Theil dabei seine bisherigen Eigenschaften einbüsse und nun als nebelbildender Sauerstoff auftrete. Da, wo in dem nicht desozonisirten Luft- oder Sauerstoffstrom die Nebel beim Zusammentreffen mit Wasserdampf erscheinen, würde man

annehmen müssen, dass das Ozon bei der blossen Berührung mit Wasser gleichfalls zu einem Theile jene Umwandlung erlitte. Liesse sich diese Annahme durchführen und aufrecht erhalten, so würde die Ozonerzeugung als die einzige Wirkung der Elektricität auf den trocknen Sauerstoff betrachtet werden können, der nebelbildende Sauerstoff entstünde erst secundär aus dem Ozon.

Die andere Ansicht ist die, dass man den nebelbildenden Sauerstoff, wie das Ozon, als direct durch die Einwirkung der Elektricität, zugleich mit dem Ozon gebildet betrachtet.

Dass die zuerst genannte Ansicht von vorn herein sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, liegt auf der Hand, und es würde sich gradezu die Unmöglichkeit herausstellen, jene Ansicht durchzuführen, wenn hier schon Alles das könnte in Erwägung gezogen werden, was der weitere Verlauf der Untersuchung herausstellen wird; hier aber fragt es sich zunächst, ob sich ein zwischen den beiden Alternativen sofort entscheidender Versuch anstellen lässt. Wenn es möglich ist, aus dem elektrisirten Luft- oder Sauerstoffstrom, anstatt wie bisher zuerst das Ozon absorbiren zu lassen, den nebelbildenden Sauerstoff auf irgend eine Weise verschwinden zu lassen, ohne das Ozon wegzunehmen oder zu zerstören, so dass dieses mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften erhalten bleibt, so wird dadurch offenbar der Beweis geliefert, dass Ozon und nebelbildender Sauerstoff von Anfang an zwei Dinge sind, und nicht der eine aus dem andern entsteht. Könnte man die Analyse des elektrisirten Sauerstoffstroms so vornehmen, dass man ihn zuerst mit einer Substanz in Berührung brächte, die das Ozon nicht absorbirt und nicht verändert, welche aber bewirkte, dass der darauf wiederum durch Jodkalium oder Pyrogallussäure desozonisirte Strom nun keine Nebel mehr bildete unter den Umständen, unter denen diese sonst auftreten, so würde man nicht mehr annehmen können, dass der nebelbildende Sauerstoff erst aus dem Ozon entstehe.

Nach dem angedeuteten Princip lässt sich in der That der entscheidende Versuch anstellen, es kann die Ursache

der Nebelbildung aus dem elektrisirten Sauerstoff zum vollständigen Verschwinden gebracht werden, ohne dass das Ozon verschwindet; aber dieser Versuch lässt sich nicht genau nach dem Schema der bisherigen Versuche anstellen: der nebelbildende Sauerstoff hat zu keinem Körper eine so kräftige Anziehung, wie sie zwischen dem Ozon und z. B. dem Jodkalium besteht, so dass es nicht möglich ist, mit einem Schlage den nebelbildenden Sauerstoff vollständig absorbiren zu lassen, wie das für das Ozon möglich ist. Dagegen besitzt der nebelbildende Sauerstoff eine andere, ihn vom Ozon unterscheidende Eigenschaft, die hier zu Hülfe kommt und die Entscheidung in der angedeuteten Weise möglich macht. Da ich aber hierauf an dieser Stelle nicht wohl schon eingehen kann, so anticipire ich das Resultat jenes Versuchs, den ich erst später, unter Zurückweisung auf die hier gelassene Lücke, mittheilen werde, und betrachte es fortan schon als bewiesen, dass der nebelbildende Sauerstoff zugleich mit dem Ozon bei der Einwirkung der Elektricität auf den trocknen atmosphärischen Sauerstoff entsteht.

Nachdem ich zu diesem Resultat gelangt war, lag es mit Rücksicht auf die Beobachtungen Schönbein's über zwei erregte Sauerstoffzustände, über die bei vielen Oxydationsprocessen stattfindende sogenannte chemische Polarisation des Sauerstoffs sehr nahe, zu vermuthen, es möchte der nebelbildende Sauerstoff Schönbein's Antozon sein, welches auch hier, in Folge der durch die Elektricität bewirkten Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffs, neben dem Ozon auftrete.

Um eine solche Ansicht zu rechtfertigen, bedurfte es natürlich weiterer Beweise, es musste namentlich die Uebereinstimmung der chemischen Beziehungen des nebelbildenden Sauerstoffs mit denen, durch welche Schönbein das Antozon charakterisirt hatte, nachgewiesen werden. Lange Zeit hindurch blieben meine Versuche, diese Uebereinstimmung nachzuweisen, erfolglos oder wenigstens so unentschieden, dass ich mich genöthigt sah, jene anfängliche Vermuthung ganz aufzugeben, zumal da ich noch nicht in der

Lage gewesen war, mir durch Versuche die eigene Anschauung dessen zu verschaffen, woraus Schönbein auf die Existenz eines vom Ozon verschiedenen zweiten erregten Zustandes des Sauerstoffs, eben des Antozons geschlossen hatte. Es schien mir zunächst nur die vorläufige Annahme übrig zu bleiben, dass der nebelbildende Sauerstoff in keiner nähern Beziehung zum Antozon stehe. Ich bedurfte einer kurzen Bezeichnung für jene neue Sauerstoffmodification, die beim Elektrisiren neben dem Ozon auftritt, und ich nannte dieselbe nach ihrer charakteristischen Eigenschaft Atmizon, von ατμίζω ich rauche, dampfe. Obwohl es mir nun später in der That gelang, nachzuweisen, dass meine ursprüngliche Vermuthung dennoch das Richtige getroffen hatte, so mag es trotzdem gestattet sein, bis zu der erst später zu liefernden Beweisführung in dieser Abhandlung vorläufig die Bezeichnung Atmizon beizubehalten. —

Jene Nebel entstehen also, wenn das beim Elektrisiren trocknen Sauerstoffs neben dem Ozon entstehende Atmizon mit Wasserdampf bei unveränderter gewöhnlicher Temperatur in Berührung kommt, und es ist nun zunächst nothwendig, das Verhalten dieser Nebel näher zu untersuchen.

Leitet man den elektrisirten, durch concentrirte Jodkaliumlösung desozonisirten Luftstrom durch Wasser, so füllt sich jede an die Oberfläche tretende Luftblase mit dem weissen Nebel, welcher sich anfänglich dicht über der Wasserfläche lagert, und erst, wenn derselbe durch die nachfolgenden Nebelmassen bis an die Oeffnung des Gefässes, am Besten eines Kolbens hinauf gedrängt ist, so beginnt er herauszufliessen und zerstreuet sich als kleine Wölkchen in die Atmosphäre. Wenn die Luft im Zimmer ganz ruhig ist, so erhebt sich der Nebel beim Ausfliessen nur wenig über die Oeffnung des Kolbens und senkt sich alsbald, er fliesst, schwer, wie Kohlensäure, über den Rand der Oeffnung herab. Leitet man den Nebel auf den Grund eines trocknen Kolbens oder Cylinders, so füllt sich dieser nach und nach von unten nach oben schichtenweise mit dem Nebel an, der Nebel senkt sich und gränzt sich sehr scharf von der darüber stehenden durchsichtigen Luft ab;

man kann auf diese Weise ein offenes Gefäss mit dem Nebel anfüllen, ohne dass ein Verlust stattfindet, denn erst nachdem der Nebel bis an die Oeffnung heraufgedrängt wurde, beginnt er auszufliessen. Man kann einen mit Nebel gefüllten Kolben auch unverschlossen hinstellen, der Nebel bleibt, bei ruhiger Luft, längere Zeit darin. Der Nebel begränzt sich leicht mit rundlichen Flächen, er sondert sich leicht zu geformten Massen, zu Wolken. Man kann dies z. B. sehr gut bemerken, wenn man den nebeligen Luftstrom auf den Boden eines Kolbens leitet und aus diesem wieder heraus durch ein etwa in halber Höhe des Kolbens angeschmolzenes Ausflussrohr. Wenn der Strom nicht zu stürmisch geht, so erhebt sich der Nebel in dem Kolben nicht über die Höhe dieses Ausflussrohrs, so dass der untere Theil des Kolbens mit dickem Nebel gefüllt ist, während sich darüber, und zwar scharf abgegränzt, wie eine Wolke, ganz durchsichtige Luft befindet, in welche sich der Nebel nur bei jeder neu ankommenden Luftblase zu einem rundlichen Hügel erhebt.

Lässt man einen grössern, etwa 1 Litre fassenden, vorher trocknen Kolben mit (wie in allen diesen Versuchen zuerst desozonisirter) nebeliger Luft angefüllt wohl verschlossen ruhig stehen, so verschwindet der Nebel nach und nach, der anfangs für vom Tageslicht beleuchtete Gegenstände undurchsichtige Kolben wird allmählich durchscheinend, und im Laufe von 30 bis 45 Minuten wird die Luft ganz klar und durchsichtig. Es nimmt bei diesem Verschwinden nicht nur die Menge des Nebels ab, sondern der jeweils noch vorhandene Nebel wird auch diffuser, begränzt sich immer weniger scharf als Wolken, wenn man ihn in Bewegung versetzt. Näheres hierüber s. im letzten Abschnitt. Während dieses allmählichen Verschwindens des Nebels überzieht sich die innere Oberfläche des Kolbens mit einem zarten Wasserbeschlag, der zuerst hauchartig schon bei Berührung des Kolbens mit dem warmen Finger wieder verschwindet, nach und nach aber, wie der Nebel mehr verschwindet, deutlich lauter kleine Wassertröpfchen erkennen lässt, die endlich, wenn die Masse des Nebels gross genug war, zu grösseren Tropfen auf den Boden des Kolbens zusammenfliessen. Die

Bethauung der Oberfläche des Kolbens nimmt von oben nach unten zu, wie denn auch der Nebel zuerst aus dem obern Theile des Gefässes verschwindet und sich immer weiter senkt.

Im Laufe der genannten Zeit, einer halben Stunde und darüber, lässt also der nebelbildende Sauerstoff, das Atmizon, das Wasser, mit welchem es den Nebel bildete, nach und nach wieder fallen, dasselbe schlägt sich als Thau oder Regen nieder, ohne dass von Aussen her die Temperatur verändert wird, und ohne dass während des Verschwindens des Nebels im Innern etwa eine Abkühlung wahrzunehmen wäre. Wenn in dem sich selbst überlassenen Kolben der Nebel verschwunden, das Nebelwasser niedergefallen ist, so ist nun in dem Kolben durch Schütteln mit Wasser kein Nebel mehr zu erzeugen, die Möglichkeit, unter denselben Bedingungen von Neuem Nebel bilden zu lassen, unter denen dieselben ursprünglich entstanden, ist nicht mehr vorhanden, die Luft im Kolben verhält sich wie gewöhnliche atmosphärische Luft. Das Atmizon, sofern dieser Ausdruck eine Eigenschaft, die der Sauerstoff haben kann, bedeutet, ist verschwunden. Das Wasser, welches das allmählich verschwindende Atmizon fallen lässt, kann in geringer Menge Substanzen aufgelöst enthalten, welche der Nebel mit sich fortführte, worauf ich später eingehen werde; es kann aber auch vollkommen reines Wasser sein.

In grösserer Menge kann man diesen Wasserniederschlag aus dem Atmizonnebel erhalten, wenn man den nebeligen Luftstrom längere Zeit durch einen vorher trocknen Kolben leitet; es wird dabei ein Theil des Nebels noch weiter fortgeführt, aber ein anderer Theil verschwindet schon auf dem Wege und setzt sein Wasser ab, um so mehr, je länger der Nebel in dem Kolben zu verweilen gezwungen ist, bei gegebener Geschwindigkeit des Stroms also je grösser der Kolben ist. Im Laufe von 1 bis 2 Stunden kann man auf diese Weise ganz erhebliche Wassermengen aufsammeln lassen. Wenn man einen nicht elektrisirten Luftstrom auf sonst genau gleiche Weise behandelt, ihn also auch bei gewöhnlicher Temperatur sich zuerst mit Wasserdampf sättigen lässt und

dann durch einen trocknen Kolben leitet, so erhält man niemals einen Wasserniederschlag in diesem, wenn man ihn nicht erheblich abkühlt, wie lange man den Versuch auch fortsetzen mag.

Der den Gegenstand dieser Untersuchung bildende Nebel besteht also aus Atmizon und verdichtetem Wasserdampf: das Atmizon hat die Eigenschaft, Wasserdampf anzuziehen und denselben zu einem Nebel zu verdichten; indem es den Nebel bildet, verliert es diese Eigenschaft allmählich, d. h. das Atmizon als solches verschwindet, und das Nebelwasser, welches in dem schon mit Wasserdampf gesättigten Raum nicht dampfförmig existiren kann, fällt als Regen nieder, welcher Ausdruck hier richtiger ist, als der Ausdruck Thau, mit welchem zwar die Form und das Ansehen des Wasserniederschlages die grösste Aehnlichkeit hat, welcher aber in sich die Bedeutung trägt, dass der Wasserniederschlag durch Temperaturdifferenz zwischen dem bethaueten Körper und der Luft veranlasst wurde, was bei dem Niederschlag aus dem verschwindenden Atmizonnebel nicht der Fall ist.

Viele Substanzen haben eine stärkere Anziehung zum Wasser, als das Atmizon, so dass dieselben sowohl dem Atmizon kein Wasser zur Nebelbildung abgeben, als auch dem Atmizon das bereits angezogene Nebelwasser wieder entziehen. Hierher gehören zunächst diejenigen hygroskopischen Substanzen, welche man überhaupt zum Trocknen der Gase anzuwenden pflegt, wie concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium. Leitet man die Atmizonnebel über concentrirte Schwefelsäure oder über Chlorcalcium in hinreichender Ausdehnung, so verschwinden sie, die Luft erscheint klar und durchsichtig, ohne dass dabei das Atmizon verschwindet: wird der zuerst nebelige, dann durch Trocknen seines Nebels beraubte Luftstrom wieder durch oder über Wasser geleitet, so erscheinen die Nebel von Neuem. Bei Anstellung dieses Versuches darf man sich nicht dadurch täuschen lassen, dass, wenn der Luftstrom aus dem Trockenapparat direct in die Atmosphäre strömt, er nebelig erscheint: dieser Nebel stammt nicht aus dem Trockenapparat, wenn dieser wirksam genug war, sondern der Nebel wurde von dem

getrockneten Atmizon beim Eintritt in die feuchte Atmosphäre wieder zusammengezogen, denn, wie oben schon bemerkt, bei Abwesenheit des Ozons genügt in der Regel der gewöhnliche Feuchtigkeitsgehalt der atmosphärischen Luft, damit das Atmizon einen Nebel bilde. Führt man den Strom aus dem Schwefelsäure- oder Chlorcalciumrohr zunächst durch eine trockne Vorlage und aus dieser in feuchte Luft, so erkennt man deutlich, dass der Nebel in dem Trockenapparat zerstört wurde, nicht aber das Atmizon.

Viele in Wasser leicht lösliche Substanzen ferner besitzen auch hinreichend Anziehung zum Wasser, um sowohl im trocknen Zustande, als auch in concentrirter Lösung den hindurchgeleiteten Nebel zu zerstören, dem Atmizon das Nebelwasser völlig oder zum Theil zu entziehen, wiederum ohne das Atmizon selbst zu vernichten. So wirken z. B. concentrirte Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium, Jodkalium, schwefelsaurer Magnesia, Chlorbarium, concentrirte Kalilauge u. A. Diese Lösungen wirken sämmtlich nur durch und nach Massgabe ihrer Wasseranziehung. Verdünnte Lösungen derselben Salze entziehen dem hindurchgeleiteten Atmizon das Nebelwasser nicht, concentrirt zerstören sie den Nebel, indem sie dessen Wasser zurückbehalten. Hier, wie bei allen trocknenden Substanzen, kommt natürlich auch wesentlich in Betracht, in wie innige Berührung der Nebel mit der concentrirten Salzlösung kommt, und anderseits, wie mächtig der Nebel ist, nämlich wie viel Wasser in dem Nebel enthalten ist. Sind die nebelführenden Gasblasen gross und durchsetzen sie eine kurze Schicht der Salzlösung, so kann es kommen, dass das Nebelwasser nur zum Theil zurückgehalten wird.

Die ganz concentrirten Lösungen jener Salze, wie Chlornatrium, Jodkalium, so wie sie das Wasser des Atmizonnebels zurückzuhalten vermögen, überlassen auch auf der andern Seite dem trocknen, durch sie hindurchgeleiteten Atmizon nicht so viel Wasser, sie lassen nicht so viel Wasser verdampfen, dass über ihnen entweder überhaupt ein Nebel zusammengezogen werden kann, oder dass derselbe so mächtig wird, wie er der Menge des vorhandenen Atmizons nach

sein könnte. Verdünnten Lösungen dagegen kann das Atmizon das zur vollständigen Nebelbildung nöthige Wasser entziehen.

Auf Vorstehendem beruht es, dass bei Anwendung der concentrirten Jodkaliumlösung zur Desozonisation des elektrisirten Gasstroms der Nebel nicht sofort über der Jodkaliumlösung erscheint, sondern erst da, wo das Atmizon mehr Wasserdampf vorfindet. Wendet man verdünnte Jodkaliumlösung zur Desozonisation an, so erscheinen die Nebel sofort über dieser.

Entzieht man dem zuerst desozonisirten, dann mit Wasserdampf gesättigten Luftstrom das Nebelwasser, und leitet man ihn dann durch eine jener concentrirten Lösungen, so sieht man, dass auch diese, wie z. B. eine concentrirte Kochsalzlösung dem Atmizon nicht die genügende Menge Wasser überlassen, es entsteht entweder kein Nebel oder ein schwächerer, als da, wo darauf der Strom durch reines Wasser geleitet wird.

Wie sich von selbst versteht, verdampft aus jenen concentrirten Salzlösungen Wasser; aber durch diese Verdampfung wird der Raum über der Lösung nicht feucht genug, als dass es zur Nebelbildung durch das Atmizon genügte. Man kann aber durch heftige Bewegung der Flüssigkeit den Verdampfungsprocess sehr beschleunigen, und so kommt es, dass, wenn der Atmizon-haltige Luftstrom die concentrirte Salzlösung sehr rasch durchsetzt, so dass die Luftblasen die Flüssigkeit stark aufschäumen machen, Nebel erscheinen können. Dieser Umstand kommt natürlich auch in Betracht, wo es gilt, dem gebildeten Nebel durch eine concentrirte Salzlösung das Wasser zu entziehen. Endlich ist zu erinnern, dass bei allen diesen Versuchen, wo es sich um den Conflict zweier hygroskopischer Substanzen handelt, auf der einen Seite nämlich das Atmizon, die Menge in Betracht kommt, in welcher dieses Atmizon in dem Luftstrom enthalten ist oder, mit Rücksicht auf Späteres allgemeiner ausgedrückt, die Grösse der von seinem Sauerstoffgehalt ausgeübten Wasseranziehung.

Wenn man den Atmizon-haltigen Luftstrom aus einem

engen Einleitungsrohr durch eine lange, sehr wenig geneigte, mit Wasser gefüllte Glasröhre treten lässt, in welcher die Gasblasen langsam aufsteigen, so wie in der von Pettenkofer zur Kohlensäureabsorption in Kalk- oder Barytwasser benutzten Röhre, so sieht man die anfänglich durchsichtigen Luftblasen auf ihrem Wege durch das Wasser nach und nach sich mit Nebel füllen. Da der Nebel aus verdichtetem Wasser besteht, so kann seine Anwesenheit in der Luft dann, wenn hinreichend Wasser zur Verdampfung zugegen ist, so dass der Raum mit Wasserdampf sich sättigen kann, nicht in Betracht kommen für den von der Temperatur abhängigen Gehalt an Wasserdampf in der Luft: die nebelige Luft wird ausser dem Nebel noch das ihrem Sättigungspunkt entsprechende Quantum Wasserdampf enthalten, ebenso wie gewöhnliche Luft, die sich unter gleichen Umständen befindet. Indem also in das trocken in's Wasser gelangende Gasgemenge zunächst Wasser verdampft, und nun dieser Wasserdampf von dem Atmizon zu Nebel verdichtet wird, muss von Neuem Wasser verdampfen, bis, ohne den Wassergehalt des Nebels zu zählen, die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Dann also muss ein mit Wasser gesättigter, Atmizon-führender Luftstrom mehr Wasser fortführen, als ein im Uebrigen gleich beschaffener, aber Atmizon-freier Luftstrom. Dies ist in der That der Fall: vergleicht man die Gewichtszunahme, welche ein Chlorcalciumrohr erfährt, wenn z. B. eine Stunde lang der nicht elektrisirte, durch Jodkaliumlösung und Wasser geleitete Luft- oder Sauerstoffstrom durch dasselbe geführt wurde, mit der Gewichtszunahme in der gleichen Zeit, während der elektrisirte Strom mit genau gleicher Geschwindigkeit und bei derselben Temperatur durch dieselben Vorlagen geleitet wurde, so findet man stets eine bedeutend stärkere Gewichtszunahme bei elektrisirtem Strom, also bei Gegenwart von Atmizon. Wie viel die Differenz in je zwei Versuchen beträgt, hängt von dem Atmizongehalt des Luftstroms, von der Mächtigkeit des Nebels ab, je beträchtlicher derselbe, desto grösser ist jene Differenz. In meinen Versuchen konnte die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs bei elektrisirtem Luftstrom nahezu das Doppelte von der betragen,

die bei nicht elektrisirtem Luftstrom und unter übrigens vollkommen gleichen Umständen eintrat.

Es wirkt also ein trockner Atmizon-haltiger Luftstrom stärker austrocknend, als ein trockner Strom gewöhnlicher atmosphärischer Luft bei gleicher Temperatur. Man bemerkt dies auch, wenn man den trocknen Strom durch ein innen befeuchtetes Rohr oder Gefäss leitet, in welchem das Atmizon Nebel bildet; das Gefäss wird dabei bedeutend rascher getrocknet, als durch einen trocknen Strom gewöhnlicher Luft. Wenn das bis dahin trockene, nicht nebelige Atmizon beim Eintritt in die feuchte Atmosphäre Nebel zusammenzieht, so wirkt es da natürlich auch trocknend, es entzieht einen Theil des Wasserdampfes und führt denselben als Wolke oder Nebel von dem Orte zunächst fort.

Da ein mit Wasser gesättigter Atmizon-haltiger Luftstrom bedeutend mehr Wasser führt, als ein mit Wasser gesättigter gewöhnlicher Luftstrom, so bedarf es im Allgemeinen eines wirksamern Trockenapparates zur völligen Austrocknung des erstern, als für den letztern. Und da nun offenbar bei Gegenwart von Atmizon auch dann, wenn nicht so viel Wasserdampf zugegen ist, dass dasselbe einen sichtbaren, merklichen Nebel zusammenziehen kann, doch die Anziehung zum Wasser vorhanden ist, und also diese sich gegen den in Dampfform verbleibenden Wassergehalt richtet, so wird auch ein solcher Luftstrom schwerer völlig auszutrocknen sein, als ein gewöhnlicher Luftstrom mit dem gleichen Wassergehalt, sofern auf diesen keine Anziehung von Seiten eines Bestandtheiles der Luft wirkt. Dieser Umstand könnte beiläufig bemerkt möglicherweise bei gewissen früheren Versuchen von Einfluss gewesen sein, in welchen man glaubte, einen Wassergehalt des Ozons gefunden zu haben, sofern dabei die Gegenwart von Atmizon keineswegs unmöglich ist, und Versuche, die zu dem entgegengesetzten Resultat führten, sich unter Anderm durch ausgedehntere Trockenvorrichtungen von jenen unterschieden.

So wie aber das Atmizon da, wo es Nebel bildet, trocknend auf die Umgebung wirkt, so wirkt es nun anderseits auch in demselben Masse befeuchtend auf die Um-

gebung da, wo es das Nebelwasser wieder fallen lässt, ohne dass die Temperatur sich zu erniedrigen braucht: der Atmizonnebel sich selbst überlassen, nur in Berührung mit feuchter Luft und mit der Glaswand des Behälters, verschwindet allmählich, indem das Atmizon seine Anziehung zum Wasserdampf verliert, d. h. selbst verschwindet. Dies geschieht auch dann, wenn sich gar keine andere, dem Atmizon entgegengesetzt gerichtete Anziehung auf das Wasser geltend macht; aber es geschieht in dem Masse rascher, als von anderer Seite her das Wasser des Nebels stärker angezogen wird; dies zeigt sich nicht nur dann, wenn hygroskopische Substanzen in die Nähe gebracht werden, sondern schon bei Vermischung des Nebels mit trockner Luft, in welche der Nebel sein Wasser verdampfen lässt und rascher verschwindet, als in an sich schon mit Feuchtigkeit gesättigter Luft. Ebenso vermindert sich oder verschwindet ein Atmizonnebel, wenn man die Luft erwärmt, indem das Nebelwasser vermöge des erhöheten Sättigungspunktes der Luft verdampft.

Die eigenthümliche Anziehung also, welche das durch Elektrisiren aus gewöhnlichem Sauerstoff erzeugte sogenannte Atmizon zum Wasserdampf besitzt und bei gewöhnlicher niederer Temperatur für eine längere Zeit, nach und nach abnehmend, beibehält, diese Atmizon-Eigenschaft des Sauerstoffs kann in der einen bis jetzt besprochenen Beziehung gewissermassen als ein Aequivalent für die Erwärmung des Wassers oder der darüber befindlichen Luft bis auf einen gewissen Grad über jene Temperatur angesehen werden, sofern dieselbe die Verdampfung, also die Fortbewegung grösserer Wassermengen bedingt, welche da, wo die Wärme diesem Wasserdampf allmählich verloren geht, wieder niederfallen.

Auf die Anordnung des Wassers in dem von Atmizon zusammengezogenen Nebel werde ich erst später eingehen; sein Ansehen wurde bereits mit dem des bei der Verdichtung heissen Wasserdampfes entstehenden Schwadens verglichen, welcher selbst später gleichfalls einer näheren Erörterung unterzogen werden muss.

Atmizon bezeichnet eine dem Sauerstoff durch die Wirkung der Elektricität ertheilte Eigenschaft. Diese Eigenschaft verschwindet bei Gegenwart ausreichender Mengen von Wasserdampf im Laufe einer verhältnissmässig kurzen Zeit, wie schon bemerkt, im Laufe von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde, ohne dass die äusseren Umstände im Geringsten geändert werden. Das Atmizon geht während dieses Verschwindens keine Verbindung ein (s. unten). Da nach dem Verschwinden dieser Eigenschaft an dem Sauerstoff gar nichts Besonderes ihn vom gewöhnlichen Sauerstoff Unterscheidendes mehr wahrzunehmen ist, so muss man annehmen, dass aus dem Atmizon wieder gewöhnlicher Sauerstoff geworden ist. Man kann dies allmähliche Verschwinden des Atmizons, diesen allmählichen Uebergang in gewöhnlichen Sauerstoff mit dem Ausdruck „Abklingen" bezeichnen, der Vorgang ist vergleichbar dem allmählichen Zu-Ruhe-kommen eines in Bewegung versetzten Körpers, indem derselbe die ihm mitgetheilte Kraft in irgend einer Form an andere Körper verliert. Es wird erst später zu untersuchen sein, wie das Abklingen des Atmizons zu Stande kommt, worin dasselbe besteht, hier ist zunächst nur noch die Erscheinung selbst, wie sie sich darstellt, näher in's Auge zu fassen.

Dass die Anziehung des Atmizons zum Wasser nach und nach schwächer wird, zeigt sich nicht nur darin, dass das zuerst zusammengezogene Nebelwasser allmählich wieder niederfällt, sondern auch in auffallender Weise bei Versuchen der folgenden Art. Es giebt Wasser enthaltende Flüssigkeiten, denen das Atmizon anfänglich, unmittelbar nach seinem Entstehen und bevor es noch Gelegenheit hatte, sich mit Wasser ganz zu sättigen, Wasser zu entziehen vermag, während dieselben Flüssigkeiten später dem im Abklingen begriffenen Atmizon nicht nur kein Wasser mehr abgeben, sondern sogar ihrerseits dem Atmizon das Nebelwasser entziehen können. Lässt man den elektrisirten durch concentrirtes Jodkalium desozonisirten Luftstrom zuerst durch starken Alkohol, ungefähr 80 $^0/_0$, darauf durch Wasser, dann abermals durch starken Alkohol und endlich wieder durch Wasser gehen, so erscheinen über der ersten Alkohol-

schicht Nebel, welche zwar schwach, aber bei grossem Atmizongehalt ganz deutlich und anhaltend bei längerer Fortsetzung des Versuchs erscheinen; über dem Wasser der zweiten Vorlage erscheint der Luftstrom stark nebelig, in der zweiten Alkoholschicht aber verschwindet der Nebel völlig, so dass der Luftstrom ganz durchsichtig in die letzte Wasservorlage gelangt, über deren Wasser endlich wieder Nebel zum Vorschein kommen. Aus der ganz concentrirten Jodkaliumlösung tritt der Luftstrom entweder ganz frei von Nebel oder nur sehr schwach nebelig hervor: der erste Alkohol entzieht dem Atmizon diesen geringen aus der Jodkaliumlösung stammenden Wassergehalt nicht nur nicht, sondern giebt dem Atmizon sogar noch Wasser ab, während derselbe Alkohol später dem Atmizon das Nebelwasser wieder entzieht. Ebenso, wie zum wasserhaltigen Alkohol verhält sich das Atmizon zu der reinen nicht rauchenden Salpetersäure von ungefähr 1,2 spec. Gewicht, mit welcher man den Versuch ebenso, wie mit dem Alkohol anstellen kann.

Aehnlich ist auch das Verhalten ferner zu den concentrirten Salzlösungen, was jetzt erst nachgetragen werden muss. Im möglichst ursprünglichen Zustande vermag das Atmizon auch den concentrirten Salzlösungen so viel Wasser zu entziehen, dass ein schwacher Nebel zu Stande kommt, während dieselben Salzlösungen dem im Abklingen begriffenen Atmizon das Nebelwasser wiederum entziehen. Daher erscheinen denn auch wie oben schon angedeutet wurde, bei einigermassen grossem Atmizongehalt, d. h. bei starkem Elektrisiren, schwache Nebel über der zur Desozonisation vorgelegten concentrirten Jodkaliumlösung, mit welcher das Atmizon zuerst in Berührung kommt, welche Erscheinung oben der Uebersichtlichkeit der Darstellung wegen vernachlässigt wurde.

Wenn man den desozonisirten Luftstrom durch eine Anzahl hintereinander gelegener Wasservorlagen leitet, so bemerkt man auch dabei das allmähliche Abklingen des Atmizons. Die Nebel erhalten sich zwar bis ans Ende der Leitung auch bei einer grossen Reihe von Vorlagen, aber

sie nehmen in dem Masse an Mächtigkeit ab, wie sie weiter fortschreiten.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass das Atmizon von dem Augenblick an, da es mit Wasserdampf in Berührung kommt, beginnt abzuklingen, und daraus ergiebt sich die Regel, dem System von Vorlagen, durch welches man den elektrisirten Luftstrom führt zur Untersuchung des Atmizons, möglichst kleine Dimensionen zu geben, damit die elektrisirten Luftmassen sich nicht zu lange in den einzelnen Theilen der Leitung aufhalten, weil man sonst nur ein schon weit im Abklingen vorgeschrittenes Atmizon zur Untersuchung bekommt. Durch Beschleunigung des Luftstroms darf man nicht gegen den zu langen Aufenthalt in den Vorlagen zu wirken suchen, weil die Gränze der Geschwindigkeit des Stroms durch andere, oben erörterte Rücksichten bestimmt ist; doch ergiebt sich allerdings, dass auch eine gewisse untere Gränze der Geschwindigkeit nicht überschritten werden soll, weil sonst auch bei kleinen Dimensionen der Leitung das Atmizon innerhalb derselben zu weit abklingen würde. Daraus folgt, dass man nicht erwarten darf, bei unzureichenden Trockenapparaten durch bedeutende Verlangsamung des Luftstroms günstigere Versuchsbedingungen herzustellen. Die verschiedenen Rücksichten verlangen eine gewisse mittlere Geschwindigkeit des Gasstroms; als die zweckmässigste für meine Versuchseinrichtungen erwies sich die oben angegebene, bei der 4—5 Litres in der Stunde den Apparat passirten; bei anderen Einrichtungen wird eine andere Geschwindigkeit passender sein. Die Vorlagen, in denen die Desozonisation des Luftstroms, die Sättigung mit Wasserdampf und die übrigen Einwirkungen auf das Atmizon stattfanden, hatten, wo nicht besondere Gründe grössere Dimensionen erforderten, gewöhnlich 40—60 CC. Rauminhalt oder weniger.

Füllt man zwei gleich grosse Kolben, den einen mit stark elektrisirter zuerst desozonisirter, dann mit Feuchtigkeit gesättigter Luft, den andern mit schwächer elektrisirter ebenso behandelter Luft, so enthält der erstere einen mächtigern Nebel als der zweite; es vergeht aber auch unter

gleichen Umständen längere Zeit, bis jener mächtigere Nebel ganz verschwunden ist, als zum vollständigen Verschwinden des schwächern Nebels nöthig ist. Man darf daraus aber doch nicht den Schluss ziehen, dass ein Luftvolumen mit ursprünglich kleinem Atmizongehalt sich ebenso verhielte oder gleichwerthig wäre einem gleich grossen Luftvolumen, welches ursprünglich mehr Atmizon enthielt, worin dieses aber bis zu einem gewissen Grade des Abklingens vorgeschritten ist: in letzterem Falle ist zwar auch die Menge des Atmizons vermindert, sofern eine gewisse Zeit zur Füllung des Gefässes verging, und die zuerst eingetretenen Atmizonmassen schon weit im Abklingen vorgeschritten sein können, wenn die letzten eintreten, aber ausserdem besitzt auch das noch übrige Atmizon nicht mehr die energische Anziehung zum Wasser, wie in dem ersten Falle die zwar ursprünglich kleine aber noch nicht im Abklingen begriffene Atmizonmenge.

Es war bisher nur die Rede von dem feuchten oder mit Feuchtigkeit gesättigten Atmizon, und es fragt sich zunächst, wie sich das trockne Atmizon im Laufe der Zeit verhält. Trocknet man den in concentrirter Jodkaliumlösung desozonisirten Luftstrom mittelst Chlorcalcium oder Schwefelsäure, und lässt man durch diesen trocknen Atmizonhaltigen Luftstrom trockne Glaskolben füllen, die dann verschlossen hingestellt werden, so kann man das Verhalten des Atmizons untersuchen, indem man von Zeit zu Zeit je einen Kolben öffnet, etwas Wasser hineinbringt und damit schüttelt. In einem bald nach der Füllung geöffneten Kolben erscheinen dann starke Nebel; die Mächtigkeit derselben nimmt aber in den später untersuchten Kolben ab, und man muss schliessen, dass das trockne mit gewöhnlicher Luft oder gewöhnlichem Sauerstoff in einem trocknen Glasgefäss eingeschlossene Atmizon ebenfalls allmählich abklingt; nach einer gewissen Zeit ist es vollständig verschwunden. Dieses Abklingen im trocknen Zustande erfolgt aber langsamer, als im feuchten Zustande; ich konnte in mit trocknem Atmizon gefüllten Kolben noch nach 1—1 $^1/_2$ Stunden Nebel erscheinen lassen.

Unter denselben Umständen, unter denen das Atmizon in verhältnissmässig kurzer Zeit abklingt und verschwindet, ohne etwa in chemische Verbindung einzutreten, ist das Ozon im Gegentheil sehr beständig.

Wird eine geräumige Flasche, in welcher sich etwas Wasser befindet, mit der elektrisirten, nicht desozonisirten Luft gefüllt und wohl verschlossen hingestellt, so dass die Luft nur mit reinem Wasser und Glas in Berührung ist, so verschwindet das Atmizon in kurzer Zeit, so dass weder bei Gegenwart des Ozons, noch nach Absorption desselben eine Spur von Nebel zum Vorschein zu bringen ist, worauf ich zurückkomme. Das Ozon bleibt dabei nicht ganz unvermindert, aber von nun hält sich das Ozon in der verschlossenen Flasche, wie es scheint, unbegränzt lange, denn nach Monaten trifft man noch unverändertes Ozon, mit allen ursprünglichen Eigenschaften in der Flasche an. Dass das Ozon während dieser langen Zeit in der feuchten Luft durchaus unvermindert bleibe, behaupte ich nicht, aber jedenfalls ist eine solche Verminderung nur sehr unbedeutend, und von einem allmählichen Abklingen, wie es das Atmizon erleidet, ist beim Ozon unter den gleichen Umständen Nichts wahrzunehmen: der Geruch behält seine volle Intensität, und die Oxydationswirkungen erfolgen nach Monaten noch ebenso energisch, wie ursprünglich.

Auf dieser wichtigen und grossen Verschiedenheit im Verhalten der beiden durch Einwirkung der Elektricität aus dem gewöhnlichen Sauerstoff erzeugten Zustände, des Ozons und Atmizons, unter gleichen äusseren Umständen beruhet die Möglichkeit, eine Trennung beider vorzunehmen, bei der nicht das Ozon vom Atmizon weggenommen, sondern umgekehrt das Atmizon zum Verschwinden gebracht wird, und das Ozon übrig bleibt, und damit die Möglichkeit, den oben schuldig gebliebenen Beweis zu liefern, dass das Atmizon nicht aus dem Ozon erst unter gewissen Umständen entsteht, sondern als ein besonderer Sauerstoffzustand zugleich mit dem Ozon durch die Elektricität erzeugt wird. Füllt man eine grosse trockne Flasche mit stark elektrisirter und möglichst trocken erhaltener Luft oder Sauerstoff, und bringt

man dann etwas Wasser in die Flasche und schüttelt damit, so entstehen Nebel. Giesst man darauf das Wasser wieder heraus und überlässt die wohl verschlossene Flasche sich selbst, so verschwinden die Nebel allmählich. Ist die Luft wieder vollkommen durchsichtig geworden, so kann man sich leicht überzeugen, dass sie noch einen sehr beträchtlichen Ozongehalt besitzt, und dass dieses Ozon sich noch grade so verhält, wie ursprünglich. Entstünde nun der nebelbildende Körper nach der oben hingestellten Vermuthung aus dem Ozon in dem Augenblick, da dieses mit Wasser oder wässrigen Lösungen, z. B. mit Jodkaliumlösung in Berührung kommt, so müsste offenbar nun in jener nebelfrei gewordenen, aber noch stark Ozon-haltigen Luft von Neuem Nebel zum Vorschein zu bringen sein, wenn man dieselbe abermals mit Wasser schüttelte, oder besonders, wenn man Jodkaliumlösung hineinbrächte, so dass das Ozon absorbirt würde. Hat man aber jene Flasche eine Weile stehen lassen, bis die zuerst erzeugten Nebel völlig verschwunden sind, so ist auf keine Weise, weder durch Schütteln mit Wasser, noch durch Wegnahme des Ozons wieder Nebel oder Ursache zur Nebelbildung darin zu erzeugen: das ursprünglich vorhandene Atmizon ist verschwunden, und aus dem grossen übrig bleibenden Ozongehalt kann dasselbe nicht wiedererzeugt werden. Das Atmizon muss also als ein ursprünglich vom Ozon verschiedener, neben demselben vorhandener und nicht aus dem Ozon sich erst erzeugender Sauerstoffzustand angesehen werden. Man wird sich ausserdem überzeugen, dass sämmtliche übrige Thatsachen, die noch mitzutheilen sind, nur mit dieser Annahme in Uebereinstimmung sind. Auf den Einfluss, welchen die Gegenwart des Ozons auf den Process des Abklingens des Atmizons hat, werde ich zurückkommen.

Das Atmizon kann auch plötzlich, mit einem Schlage zerstört werden, es giebt Mittel, dem Sauerstoff die Eigenschaft, unter den bekannten Umständen mit Wasserdampf Nebel zu bilden, sofort vollkommen zu nehmen. Diese Mittel sind dieselben, durch welche auch das Ozon sofort zerstört, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt wird, ohne

in chemische Verbindung übergeführt zu werden. Leitet man das Atmizon durch ein stark erhitztes Rohr, so erscheinen keine Nebel mehr da, wo der Strom mit Wasser in Berührung kommt, auch wenn nachträglich das Atmizon wieder vollkommen abgekühlt wird. Dass das Ozon unter denselben Umständen gleichfalls vollständig verschwindet, der Ozonzustand des Sauerstoffs vernichtet wird, ist bekannt; Andrews hat die dazu nöthige Temperatur zu 235 bis 240° bestimmt, und nahezu die gleiche Temperatur zerstört auch das trockne Atmizon. Wird ein trockner elektrisirter Sauerstoffstrom bis auf die angegebene Temperatur erhitzt, so verhält er sich wie ein gewöhnlicher, nicht elektrisirter Sauerstoffstrom. Im feuchten Zustande, im Nebel wird das Atmizon ebenfalls durch starkes Erhitzen zerstört; die ursprüngliche Gegenwart der Feuchtigkeit ändert überhaupt die Bedingungen nicht wesentlich, da beim Erwärmen des durch eine Röhre strömenden Nebels zunächst das Nebelwasser verdampft.

Das Atmizon verschwindet ferner im trocknen, wie im feuchten Zustande, wenn man es über Platinmohr, über fein gepulvertes Mangansuperoxyd, über Bleisuperoxyd leitet. Man muss dabei für möglichst ausgedehnte Berührung mit diesen Substanzen sorgen, und zwar um so mehr, je grösser der Atmizongehalt des Gasstroms ist; bei unvollkommener Berührung bemerkt man nur eine Abnahme des Atmizongehalts.

Es wurde bei allen bisherigen Versuchen über das Verhalten des Atmizons und der Nebel, wo Nichts weiter bemerkt wurde, die gewöhnliche mittlere Temperatur von 15 bis 20° C. vorausgesetzt. Dass Aenderungen der Temperatur bis nahe dem Nullpunkt einerseits, bis zu 30—35° anderseits keinen grossen Einfluss auf die beschriebenen Erscheinungen haben, wurde bereits bemerkt. Es hängt daher das Gelingen der angegebenen Versuche nicht von der Einhaltung sehr enger Temperaturgränzen ab. Indessen ist eine niedere Temperatur für alle das Verhalten des Atmizons und der Nebel betreffenden Versuche günstiger, sobald alle übrigen Bedingungen unverändert bleiben. Ich habe bisher wesent-

lich nur mit Bezug auf diese praktische Frage Versuche mit Veränderung der Temperatur innerhalb der genannten Gränzen angestellt und keine feinere Untersuchungen über den Einfluss solcher Veränderungen auf die Erzeugung des Ozons und Atmizons unternommen, um so weniger, weil nach einer vorläufigen Mittheilung genauerer Aufschluss über den Einfluss der Temperatur auf die Ozonerzeugung durch Elektricität von Seiten von Babo's zu erwarten ist.

Beträchtlichere, über die genannten Gränzen hinausgehende Temperaturerhöhung der Flüssigkeiten, mit denen man das Atmizon in Berührung bringt, sind von bedeutendem Einfluss. Leitet man das Atmizon aus der desozonisirenden Jodkaliumlösung durch drei hinter einander gelegene Kölbchen mit Wasser, so erscheinen bei gewöhnlicher Temperatur in allen dreien starke Nebel, am stärksten über dem ersten Wasser, am schwächsten über dem dritten in Folge des allmählichen Abklingens des Atmizons auf seinem Wege. Erwärmt man nun das Wasser des ersten Kölbchens allmählich bis in die Nähe des Siedepunktes, während man das des zweiten so abkühlt, dass für das Wasser der dritten Vorlage keine Temperaturerhöhung resultirt, so werden die Nebel in allen drei Vorlagen nach und nach schwächer und verschwinden endlich vollständig. Da in der dritten Vorlage die Bedingungen zur Nebelbildung unverändert bleiben, so folgt aus dem Aufhören derselben, dass kein Atmizon mehr in diese Vorlage gelangt. Das Atmizon klingt in Berührung mit dem heissen Wasser sehr rasch ab.

Es wird hier, so wie bei anderen Versuchen über Verschwinden und Abklingen des Atmizons die Voraussetzung gemacht, dass das Verschwinden nicht etwa darauf beruhet, dass das Atmizon eine chemische Verbindung eingeht. Dies kann erst im zweiten Theil dieser Untersuchungen begründet werden, wo von den durch Atmizon bewirkten Oxydationen im Zusammenhang die Rede sein und sich ergeben wird, dass die Deutung der Erscheinungen, wie sie hier gegeben wurde, dadurch nicht afficirt wird, dass allerdings das Atmizon gewisse Verbindungen eingeht.

Was obigen Versuch betrifft, so ist die Temperatur des

siedenden Wassers nicht im Stande, das trockne Atmizon zu zerstören, eben so wenig dann, wenn das Atmizon im Nebel durch eine übrigens trockne Röhre strömt, in welchem Falle die erste Wirkung der Wärme die ist, das Nebelwasser in Dampf zu verwandeln, dem Atmizon also das Wasser zu entziehen, dasselbe so gut wie ausser Berührung mit Wasser zu setzen, so dass der Fall mit dem ersten fast gleichwerthig ist. Dagegen nun verschwindet das Atmizon rasch beim Einleiten in Wasser von 80—100^0: in diesem Falle treffen nämlich offenbar zwei Momente zusammen, deren jedes an sich zerstörend auf das Atmizon wirkt, und die sich gegenseitig unterstützen. Atmizon klingt nämlich in Berührung mit Wasser bei gewöhnlicher, niederer Temperatur rascher ab, als im trocknen Zustande, das Wasser beschleunigt das Abklingen; hohe Temperatur für sich allein zerstört das trockne Atmizon rasch, und auch solche höhere Temperaturen, bei denen das Atmizon nicht sofort völlig vernichtet wird, wirken doch auch schon beschleunigend auf das Verschwinden; dass die Berührung mit heissem Wasser, obwohl dessen Temperatur viel niedriger ist, als die zur Zerstörung des Atmizons durch Hitze allein erforderliche, gleichfalls rasch vernichtend wirkt, ist somit vollkommen in Uebereinstimmung mit den anderen Thatsachen.

Man kann auch während des allmählichen Erwärmens des Wassers im ersten Kölbchen ein Stadium beobachten, in welchem über dem gekühlten Wasser der zweiten Vorlage noch schwache Nebel zum Vorschein kommen, dagegen nicht mehr über dem Wasser der dritten Vorlage; in diesem Falle war die Wirkung des warmen Wassers nicht schon ein sofortiges völliges Verschwinden des Atmizons, sondern nur eine sehr bedeutende Beschleunigung des Abklingens, welches vor den Augen des Beobachters in den Vorlagen bis zu Ende verläuft.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich nun auch, weshalb für die Versuche über das Verhalten des Atmizons und der Nebel eine niedere Temperatur der Luft günstiger ist, als eine höhere, obwohl die hier in einem bewohnten Raum vorkommenden Schwankungen noch nicht so einfluss-

reich sind, dass sie wesentlich für das Gelingen der Versuche überhaupt wären. Wie weit man die Temperatur erniedrigen darf, um die günstigsten Bedingungen nach dieser Seite hin nicht zu überschreiten, habe ich nicht untersucht.

Es wurde bisher das Verhalten des Atmizons in Bezug auf die Nebelbildung immer nur nach Entfernung des Ozons untersucht; wo nichts Besonderes bemerkt ist, war der elektrisirte Luft- oder Sauerstoffstrom immer zuerst durch concentrirte Jodkaliumlösung desozonisirt. Nun muss das Verhalten des Atmizons bei Gegenwart des Ozons näher untersucht werden.

Wenn der elektrisirte Luft- oder Sauerstoffstrom direct durch Wasser geleitet wird, so erscheinen, wie das oben schon bei anderer Gelegenheit angegeben wurde, über dem Wasser Nebel, wenn bis zum Eintritt in das Wasser der Luftstrom möglichst trocken erhalten und ausserdem auch stark elektrisirt wurde. Dass in diesen Beziehungen günstigere Bedingungen erforderlich sind, wenn es überhaupt gelingen soll, die Atmizonnebel in dem Ozon-haltigen Gasstrom erscheinen zu lassen, als sie für das Gelingen aller der Versuche nothwendig sind, in denen das Ozon zuerst absorbirt wird, wurde gleichfalls schon bemerkt.

Die Nebel, welche bei Gegenwart des Ozons in dem elektrisirten Luftstrom erzeugt werden können, sind unter allen Umständen weniger mächtig, als sie sein würden, wenn man denselben Strom zuerst desozonisirt hätte und dann mit Wasserdampf sättigte. Dies wird auf das Sicherste durch Versuche der folgenden Art bewiesen.

Die Ozonröhre, in welcher der Luft- oder Sauerstoffstrom elektrisirt wird, wird mit einer gablig getheilten Glasröhre verbunden, deren einer Schenkel in concentrirte Jodkaliumlösung führt, hinter welcher Wasser, wie gewöhnlich, vorgelegt ist, während der andere Schenkel direct in Wasser führt. Indem man nun die Vorlagen so einrichtet, dass der vom Gasstrom zu überwindende Druck der gleiche ist auf beiden Wegen, theilt sich der Strom und geht zur Hälfte direct durch das Wasser, zur andern Hälfte zuerst durch die desozonisirende Jodkaliumlösung und dann durch Wasser.

Unter den bekannten Bedingungen erscheinen über dem Wasser beiderseits Nebel, aber dieselben sind viel stärker da, wo der Strom zuerst desozonisirt wurde, als auf der andern Seite. Gelingt es nicht, den Gasstrom gleichmässig zu theilen, so kann man den Versuch auch in der Weise anstellen, dass man ihn abwechselnd eine Weile durch die eine Vorlage und dann durch die andere führt. Die in Rede stehende Differenz bezüglich der Mächtigkeit der Nebel zeigt sich bei Anwendung atmosphärischer Luft sowohl, wie bei Anwendung reinen Sauerstoffs.

Sind in Bezug auf Trockenheit des elektrisirten Gasstroms und Stärke der Elektrisirung die Bedingungen weniger günstig, so erscheinen in der nicht desozonisirten Hälfte des Gasstromes gar keine Nebel, während auf dem andern Wege in dem zuerst desozonisirten, dann mit Wasser gesättigten Strom ansehnliche Nebel zum Vorschein kommen können und überhaupt nicht so leicht völlig fehlen. Sind zuert die günstigsten Bedingungen vorhanden, so dass verhältnissmässig starke Nebel in dem Ozon-haltigen Strome erscheinen, und bringt man dann zwischen die Trockenapparate und die Ozonröhre Feuchtigkeit, oder schaltet man die Trockenapparate ganz aus, so verschwinden sofort die Nebel in dem Ozon-haltigen Strome, während zugleich auch die Menge des Ozons abnimmt; auf dem andern Wege nimmt die Mächtigkeit des Nebels ebenfalls ab, aber die Bedingungen müssen schon sehr ungünstig werden, wenn in dem desozonisirten Strome keine Spur derselben mehr zum Vorschein kommt. Hat der trockne Strom die absichtlich eingeführte Feuchtigkeit wieder entfernt, so kehren die früheren Verhältnisse zurück. Schwächt man bei vollkommen trocknem Luftstrom die Intensität der Inductionsströme, so nimmt gleichfalls nicht nur die Menge des zum Vorschein kommenden Ozons ab, sondern es werden auch dadurch die Bedingungen dafür ungünstiger, Nebel in dem nicht desozonisirten Luftstrom erscheinen zu lassen, so wie die Nebel in dem desozonisirten Strome schwächer werden. Das Hauptgewicht muss aber, wie schon bemerkt, auf die Trockenheit des elektrisirten Luftstroms oder Sauerstoffstroms gelegt werden.

Es fragt sich nun, warum bei Gegenwart des Ozons die Nebel, die das Atmizon mit Wasserdampf bildet, bedeutend schwächer, resp. gar nicht, auftreten, als dieselben unter übrigens ganz gleichen Bedingungen sein würden, wenn zuvor das Ozon absorbirt wird. Hier sind offenbar zwei Möglichkeiten zu prüfen: die genannte Erscheinung kann erstens darin begründet sein, dass da, wo der nicht desozonisirte Gasstrom über dem Wasser erscheint, weniger Atmizon in ihm enthalten ist; zweitens könnte die Erscheinung auch darin begründet sein, dass an jener Stelle zwar der Atmizongehalt des Gasstroms nicht vermindert ist, aber das Ozon die Wasseranziehung Seitens des Atmizons verhindert, so dass trotz des Vorhandenseins von Atmizon und von Wasserdampf die Nebelbildung durch das Ozon verhindert, resp. geschwächt würde. Endlich kann auch sogleich daran erinnert werden, dass möglicherweise beide eben genannten Momente zugleich die in Rede stehende Erscheinung bedingen können. Folgende Versuche geben bestimmten Aufschluss.

Lässt man den elektrisirten Luftstrom zuerst durch Wasser oder dicht über eine Wasserfläche hin streichen, darauf durch concentrirte Jodkaliumlösung und endlich wieder durch Wasser, so erscheinen über dem ersten Wasser entweder keine Nebel, oder verhältnissmässig schwache, in der Jodkaliumlösung wird nun nachträglich der Strom desozonisirt, und in der dann folgenden Wasservorlage erscheinen stärkere Nebel; dieselben erscheinen hier auch dann, wenn über dem ersten Wasser gar keine Nebel gebildet werden, und unter allen Umständen sind sie stärker, als die in dem ozonhaltigen Strom in der ersten Vorlage zum Vorschein kommenden. Bei diesem Versuch ist es übrigens ganz besonders wichtig, dass das System von Vorlagen möglichst kleine Dimensionen habe, damit sich der Luftstrom nicht zu lange darin aufhalte. Der Versuch beweist, dass die Ursache der schwachen oder ganz fehlenden Nebelbildung in dem mit Wasserdampf gesättigten, Ozon-haltigen Luftstrom nicht ein entsprechender Mangel an Atmizon ist; Atmizon ist vorhanden, kann wenigstens vorhanden sein in solcher Menge, dass

bei Abwesenheit des Ozons unter den gleichen Umständen ansehnliche Nebel gebildet werden würden, das Ozon aber verhindert oder beschränkt diese Wasserzusammenziehung. Auch folgendermassen lässt sich dies beweisen. Man leitet den elektrisirten Luftstrom durch Wasser in einen Kolben, bis dass dieser mit feuchter, elektrisirter Luft gefüllt ist; dann bringt man sofort ein Wenig concentrirte Jodkaliumlösung hinein und schüttelt, das Ozon wird absorbirt, und wenn man nun nach Ausgiessen der Jodkaliumlösung ein Wenig Wasser hineinbringt und abermals schüttelt, so erscheinen Nebel, während vor der Absorption des Ozons entweder keine oder schwächere Nebel zu sehen waren.

Dass das Ozon die Nebelbildung Seitens des vorhandenen Atmizons verhindert, ist aber doch nicht die einzige Ursache davon, dass in dem mit Wasser gesättigten, Ozonhaltigen, elektrisirten Gasstrom schwächere Nebel erscheinen, als dann, wenn derselbe Strom trocken zuerst desozonisirt und dann mit Feuchtigkeit gesättigt wird, es verschwindet ausserdem auch mehr Atmizon aus dem Ozon-haltigen Gasstrom beim Durchleiten durch Wasser, als aus dem zuerst desozonisirten und dann durch Wasser geleiteten, sonst gleich beschaffenen Strom. Theilt man wiederum einen elektrisirten Luftstrom in zwei gleiche Hälften, und leitet man die eine Hälfte zuerst durch Wasser, dann durch Jodkaliumlösung, endlich durch Wasser, die andere Hälfte sofort durch Jodkaliumlösung und dann gleichfalls durch Wasser, so erscheinen zwar über der letzten Wasservorlage beiderseits Nebel, aber dieselben sind mächtiger da, wo der elektrisirte Luftstrom zuerst gleich desozonisirt wurde. Die grössere Länge des Weges innerhalb der Vorlagen auf der andern Seite bedingt diese Differenz nicht, denn man kann die Weglänge beiderseits gleich gross machen, ohne dass die genannte Differenz verschwindet. Da in allen anderen Beziehungen beide Hälften des Stromes ganz gleich behandelt werden, so muss die Gegenwart des Ozons da, wo das Atmizon zuerst mit Wasser in Berührung kommt, es bedingen, dass hier mehr Atmizon verschwindet, als bei Abwesenheit des Ozons.

Füllt man einen Kolben mit ozonfreiem Atmizonnebel, so verschwindet derselbe, wie gesagt, im Laufe von 30—45 Minuten; füllt man dagegen einen eben so grossen Kolben mit feuchter Ozon- und Atmizon-haltiger Luft, so verschwindet der etwa vorhandene Nebel nicht nur im Laufe weniger Minuten, sondern es lässt sich auch nach wenigen Minuten kein Nebel mehr erzeugen, nachdem man dann das Ozon durch Jodkalium hat absorbiren lassen: das Atmizon ist unter diesen Umständen, nämlich bei Gegenwart von Wasserdampf und von Ozon, in sehr kurzer Zeit verschwunden. Alle vorstehenden Versuche fallen wesentlich gleich aus bei Anwendung von reinem Sauerstoff und bei Anwendung von atmosphärischer Luft.

Da also, wo Atmizon und Ozon zugleich mit Wasserdampf in Berührung kommen, wird die Nebelbildung für's Erste dadurch verhindert oder geschwächt, dass das Ozon der Wasseranziehung Seitens des Atmizons entgegenwirkt, für's Zweite aber auch dadurch, dass unter diesen Umständen rascher und mehr Atmizon verschwindet, als da, wo dasselbe unter Ausschluss des Ozons mit Wasserdampf in Berührung ist.

Dieses durch die Gegenwart des Ozons bedingte, sehr rasche Verschwinden des feuchten Atmizons kann nun wiederum eine doppelte Ursache haben: es tritt nämlich hier wieder die Frage zunächst auf, ob da, wo Atmizon verschwindet, dasselbe nicht etwa in gleichem Verhältniss in chemische Verbindung eintritt, und diese oben für den Fall, dass das Atmizon bei Abwesenheit des Ozons verschwindet, bereits verneinte Frage, kann hier wieder aufgeworfen werden, weil die Bedingungen, unter denen das Atmizon hier verschwindet, andere sind, als sie dort waren. Ich muss nun wiederum bezüglich des Nähern auf den folgenden Theil der Untersuchungen verweisen: es wird sich allerdings ergeben, dass, so wie das Atmizon für sich allein gewisse Verbindungen eingehen kann, so auch da, wo Ozon und Atmizon mit Wasser zusammentreffen, so wie dann, wenn ausserdem Stickstoff zugegen ist, gewisse Oxydationsprocesse stattfinden: aber das auf diese Weise bedingte Verschwinden

des freien Atmizons kann nicht unter allen Umständen das in obigen Versuchen auftretende, sehr rasche Verschwinden des feuchten Atmizons bei Gegenwart von Ozon erklären, eben so wenig, wie das allmähliche Abklingen des ozonfreien Atmizons bei gewöhnlicher Temperatur, das rasche Verschwinden bei Berührung mit heissem Wasser durch den Eintritt des Atmizons in chemische Verbindung bedingt ist. Vielmehr ist es eben dieses, auch unter anderen Umständen eintretende sogenannte Abklingen des Atmizons, welches durch das Ozon bei Gegenwart von Wasserdampf bedeutend beschleunigt wird.

Bei dieser doppelten, auf einem gegensätzlichen Verhalten beruhenden Wirkung des Ozons auf das feuchte Atmizon, nämlich sowohl dessen auch sonst schon stattfindendes Abklingen oder allmähliches Verschwinden zu beschleunigen, als auch das noch vorhandene Atmizon an der Wasseranziehung zu verhindern, kommt das Mengenverhältniss zwischen Ozon und Atmizon wesentlich in Betracht. Wenn man dem elektrisirten Luftstrom seinen Ozongehalt nicht gänzlich nimmt, sondern denselben nur vermindert, ohne den Atmizongehalt zu vermindern, wird das Atmizon nicht in so hohem Masse an der Nebelbildung verhindert und nicht so sehr im Abklingen beschleunigt, wie bei grösserm Ozongehalt. Dieser Fall wird später noch von Interesse werden, wo nicht durch Elektrisiren, sondern auf andere Weise ebenfalls Ozon und Atmizon erzeugt werden, die Umstände aber von der Art sind, dass ein grosser Theil des Ozons unvermeidlich immer sofort durch eine leicht oxydirbare Substanz absorbirt wird.

Bezüglich der das Abklingen des feuchten Atmizons beschleunigenden Wirkung der Gegenwart des Ozons müssen nun noch zwei Fälle unterschieden werden. Wenn ein stark elektrisirter, trockner Luft- oder Sauerstoffstrom mit Feuchtigkeit in Berührung kommt, so hängt es ceteris paribus, wie das schon oben bemerkt wurde, von der Menge des Wasserdampfs ab, mit welchem das Atmizon auf ein Mal in Berührung kommt, ob dasselbe einen Nebel zusammenzuziehen vermag oder nicht. Dieses Moment kommt, wie be-

kannt, schon für das Ozon-freie Atmizon in Betracht, es muss eine gewisse Menge Wasserdampf vorhanden sein, wenn ein merklicher Nebel entstehen soll, und noch mehr kommt es nun auf die Menge des vorhandenen Wasserdampfs an, wenn Ozon zugegen ist: es muss im letztern Falle mehr Wasserdampf vorhanden sein, wenn überhaupt ein Nebel entstehen soll, als unter sonst gleichen Umständen im ersten Falle. Dies ist vollkommen einleuchtend, weil ja das Ozon der zwischen Atmizon und Wasserdampf bestehenden Anziehung entgegenwirkt, die vorhandene Grösse dieser Anziehungskraft aber sowohl von der Menge des Atmizons, wie von der Menge des vorhandenen Wasserdampfs abhängt. Es zeigt sich nun, dass die Gegenwart des Ozons dann stärker beschleunigend auf das Abklingen des Atmizons wirkt, wenn die elektrisirte Luft nur mit so wenig Wasserdampf in Berührung kommt, dass das vorhandene Atmizon keinen Nebel bilden kann, als dann, wenn das Atmizon sofort so viel Wasserdampf vorfindet, dass es trotz der Gegenwart des Ozons im Stande ist, einen Nebel zu bilden. Mit anderen Worten, auf das nur feuchte, aber nicht nebelige Atmizon wirkt das Ozon stärker ein, als auf das mit Wasser zu einem Nebel verbundene Atmizon. Während es also z. B. meistens gelingt, bei Führung des stark elektrisirten Gasstroms zuerst durch Wasser, dann durch Jodkalium und dann wieder durch Wasser, über diesem letzten Wasser noch ansehnliche Nebel zu erhalten, während auch über dem ersten Wasser bei Gegenwart des Ozons Nebel entstehen, so gelingt dies nicht oder schlechter, wenn man den Strom zuerst nur mässig feucht, mit Wasserdampf nicht gesättigt werden lässt, in welchem Falle auch keine Nebel da entstehen, wo der Ozonhaltige Strom diese unzureichende Menge Feuchtigkeit antrifft. Man kann sich vorstellen, dass, wenn es erst einmal zur Nebelbildung gekommen ist, nun das Nebelwasser gleichsam das Atmizon einhüllt und vor der Wirkung des Ozons bis zu einem gewissen Grade schützt. Diese Vorstellung wird sich in der That im weitern Verlauf der Untersuchung rechtfertigen.

Bei den Versuchen, bei denen es auf die Darstellung

des Atmizons, der Nebel ankommt, bei den meisten aller mitgetheilten Versuche ist also das der schlimmste Fehler, wenn die Leitungsapparate dort, wo Ozon und Atmizon neben einander vorhanden sind, nur einen geringen oder mässigen Grad von Feuchtigkeit besitzen, denn unter diesen Umständen kann es kommen, dass das Atmizon rasch vollständig oder wenigstens zum grossen Theil verschwindet, bevor der Gasstrom dahin gelangt ist, wo man das Erscheinen von Nebeln erwartet, und dies wird um so leichter eintreten können, je geräumiger bei gegebener Geschwindigkeit des Gasstroms die betreffenden Theile des Apparats sind, weshalb es für alle Fälle zu empfehlen ist, den Weg zwischen der Ozonröhre und der Vorlage, in welcher entweder das Ozon absorbirt oder der Strom mit Feuchtigkeit gesättigt werden soll, möglichst kurz und eng sein zu lassen, so wie denn dieser Theil der Leitung auch ganz besonders trocken erhalten werden muss. Bringt man absichtlich Feuchtigkeit in diesen Theil der Leitung, so hat das denselben nachtheiligen Effect, als wenn man den Luftstrom feucht in die Röhre zum Elektrisiren eintreten lässt. Ein grösserer unbeabsichtigter Wassergehalt an der bezeichneten Stelle kann bedingen, dass Nebel entstehen, und ist also in sofern weniger schädlich, als die Gegenwart kleiner, zur Nebelbildung unzureichender Mengen von Feuchtigkeit, die direct die Aufmerksamkeit nicht auf sich ziehen und das Gelingen eines Versuchs völlig vereiteln können. Dass aber grade der bezeichnete schlimmste Fehler bei allen hier interessirenden Versuchen am leichtesten begangen werden kann, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Die Gegenwart von Feuchtigkeit da, wo der Sauerstoff der Einwirkung der Elektricität unterliegen soll, wirkt zum Theil natürlich auch in der eben besprochenen Weise nachtheilig, zum Theil aber ausserdem noch in anderer Weise, wie erst unten erörtert werden kann.

Wenn bei Gegenwart von Ozon das Atmizon im feuchten Zustande rascher verschwindet, als unter sonst gleichen Umständen bei Abwesenheit des Ozons, wenn also das Ozon vernichtend auf das Atmizon wirkt, so ist von vorn herein

allerwenigstens sehr wahrscheinlich, dass dabei auch freies Ozon zum Verschwinden kommt. Worin das Wesen der beiden als Ozon und Atmizon bezeichneten Sauerstoffzustände bestehe, wird zwar erst später Gegenstand der Untersuchung werden, aber wie auch die bezügliche Antwort ausfallen mag, so wird es schon jetzt offenbar, dass ein gewisses gegensätzliches Verhältniss zwischen beiden obwaltet, und dass da, wo sich ein Einfluss der Gegenwart des einen auf das Verhalten des andern zeigt, dies auf einer Wechselwirkung beruht, bei der auch der andere Theil Etwas erleidet. Da es sich um einen vernichtenden Einfluss des Ozons auf das Atmizon handelt, so ist es allerdings von vorn herein wahrscheinlich, dass dabei auch Ozon verschwindet, aber es braucht nicht erwartet zu werden, dass das Ozon in gleichem Verhältniss verschwindet, wie das Atmizon. Im feuchten Zustande, in Berührung mit der Glaswand des Behälters und in Berührung mit entweder gewöhnlicher atmosphärischer Luft oder gewöhnlichem Sauerstoff verschwindet das Atmizon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach, ohne dass eine absichtliche andere Einwirkung stattfindet, als die durch jene genannten Umstände gegebenen. Die Gegenwart von Ozon beschleunigt möglicherweise nur diesen Process des Abklingens unter jenen Umständen; es bildet also das Ozon dann nur ein Moment unter anderen, die auf das Atmizon zerstörend wirken; denn es versteht sich von selbst, dass, wenn das unter jenen Umständen bei Abwesenheit von Ozon befindliche Atmizon nicht bleibt, was es ist, so müssen die Umstände, so unwirksam sie auf den ersten Blick zu sein scheinen mögen, doch Beziehungen zum Atmizon enthalten, vermöge deren dasselbe in einer Wechselwirkung als solches untergeht: das Ozon tritt nur als ein neues in demselben Sinne wirkendes Moment hinzu. Wenn nun eine gegebene Menge Atmizon unter jenen hier als unvermeidlich zu bezeichnenden Umständen und zugleich unter dem Einfluss von Ozon verschwindet, so wird es keine dem verschwundenen Atmizon aequivalente Menge des Ozons sein, die ihrerseits dabei unterzugehen braucht, und da nun, wie oben schon

mitgetheilt wurde, für das Ozon in jenen unvermeidlichen Umständen, Berührung mit Wasser, Glas u. s. w. keine Ursache zum merklichen Verschwinden enthalten ist, so wird es durchaus nicht auffallend sein, wenn in einem Gemenge von Ozon und Atmizon, wie es beim Elektrisiren entsteht, unter den bezeichneten unvermeidlichen Umständen nur ein Theil des Ozons verschwindet, während sämmtliches vorhandene Atmizon verschwindet; denn über das Verhältniss der Mengen, in welchem Ozon und Atmizon beim Elektrisiren des Sauerstoffs entstehen, wissen wir zunächst experimentell Nichts, und die Annahme, dass beide in aequivalenten Mengen entstehen, ist wenigstens sehr wahrscheinlich. Die Menge des Ozons, d. h. die Quantität der in diesem gegebenen chemischen Affinität, welche in der Wechselwirkung mit feuchtem Atmizon untergeht, wird, wenn die übrigen auf das Atmizon vernichtend wirkenden Momente fortbestehen und zur Geltung kommen, nur aequivalent sein der Beschleunigung, die das durch andere Umstände schon unterhaltene Abklingen des Atmizons erfährt, aequivalent also z. B. der Wärmemenge, welche zuzuführen nöthig ist, damit das Atmizon in Berührung mit Wasser gleichfalls und in demselben Masse im Abklingen beschleunigt werde. Den entwickelten Erwartungen im Allgemeinen entsprechen nun die Versuchsergebnisse in der That.

Der trockne elektrisirte Luft- oder Sauerstoffstrom wird durch ein gablig getheiltes Rohr in zwei Wege geleitet: auf dem einen Wege wird er sofort durch Jodkaliumlösung zur Desozonisation geführt, auf dem andern Wege wird er zunächst in eine feuchte Vorlage und dann gleichfalls durch Jodkaliumlösung geleitet. Der Druck wird beiderseits wieder so regulirt, dass in der Zeiteinheit gleiche Mengen Gas durch beide Leitungen gehen. Es zeigt sich dann, dass in der Jodkaliumlösung, in welcher der vorher feucht gewordene Gasstrom sein Ozon zurücklässt, bedeutend weniger Jod ausgeschieden wird, als in der andern Jodkaliumvorlage, durch welche der bis dahin möglichst trockne Strom geführt wird. Nun ist bereits bekannt, dass da, wo der elektrisirte Strom zuerst feucht wird vor Absorption des Ozons,

sehr viel Atmizon oder auch sämmtliches Atmizon verschwindet, und anderseits weiss man, dass in einer wohlverschlossenen Glasflasche ein gewisser Ozongehalt bei Gegenwart von Wasser sich Monate lang fast unvermindert erhält; es kann also die Ursache für den ansehnlichen Unterschied in der in der Jodkaliumlösung beiderseits sich ausweisenden Ozonmenge nur die sein, dass das Ozon da, wo es vor Eintritt in die Jodkaliumlösung feucht wird, zugleich in Berührung mit Atmizon ist; dieses verschwindet eben unter diesen Umständen fast gänzlich oder gänzlich, und zwar gerade in Folge der Anwesenheit des Ozons, wie nachgewiesen wurde, und so erleidet also dabei auch das Ozon eine Verminderung. Man kann es als eine gegenseitige Ausgleichung bezeichnen, wenn da wo Ozon und Atmizon zugleich mit Feuchtigkeit in Berührung kommen, ein Theil des Ozons verschwindet und das Atmizon im Abklingen bedeutend beschleunigt wird.

Benutzt man zu dem vorstehenden Versuche den elektrisirten Luft- oder Sauerstoffstrom so, wie er aus dem Elektrisirungsapparat kommt, nämlich mit dem so zu sagen natürlichen Mengenverhältniss zwischen Ozon und Atmizon, also ohne absichtlich den Ozongehalt vermindert zu haben, so bleibt unter allen Umständen bei Zulassung jenes Ausgleichungsprocesses zwischen Ozon und Atmizon vom Ozon ein ansehnlicher Theil übrig, während die Bedingungen leicht von der Art sein können, dass das Atmizon dabei völlig verschwindet, und auch wenn dies nicht der Fall ist, doch immer nur eine sehr geringe Atmizonmenge im Verhältniss zu der ursprünglich vorhandenen übrig bleibt, wie sich aus der Vergleichung der Mächtigkeit der Nebel unter den verschiedenen Umständen ergiebt. Da man nun weiss, dass das Atmizon unter jenen Umständen, unter denen es bei Gegenwart von Ozon so rasch ganz oder fast ganz verschwindet, auch verschwinden würde, ohne dass das Ozon zugegen ist, nur langsamer, so ist es, wie schon zuvor bemerkt wurde, durchaus verständlich, dass bei jenem sogenannten Ausgleichungsprocess zwischen Ozon und feuchtem Atmizon in ihrem ursprünglichen Mengenverhältniss das letz-

tere völlig verschwinden kann, während vom Ozon ein bedeutender Theil erhalten bleibt, und wenn man wollte aus anderweitigen Gründen die Annahme für wahrscheinlich halten, es möchten beim Elektrisiren des Sauerstoffs Ozon und Atmizon in aequivalenten Mengen erzeugt werden, so würde in obigem Ergebniss durchaus kein Widerspruch dagegen liegen, obwohl sich mit diesem Ergebniss auch andere Annahmen über das ursprüngliche Mengenverhältniss zwischen Ozon und Atmizon vereinen liessen. Es können hierüber, wie bei dieser Gelegenheit bemerkt werden mag, nur Vermuthungen vorläufig gemacht werden, weil es keine Mittel giebt, das Atmizon quantitativ zu bestimmen, so wie das für das Ozon möglich ist, weil das Atmizon mit keiner so energischen Anziehung zu irgend einem Körper begabt ist, wie sie zwischen Ozon und so vielen Körpern herrscht. Allerdings aber hat die Annahme von ursprünglich aequivalenten Mengen beider bei weitem die grösste Wahrscheinlichkeit für sich, worauf ich später zurückkomme.

Der eben erörterte Versuch enthält nun dieselben Bedingungen, wie sie sich unbeabsichtigter Weise dann vorfinden, wenn zufällig oder in Folge fehlerhafter Versuchseinrichtung der elektrisirte Gasstrom feucht wird, bevor er desozonisirt wurde, oder bevor er überhaupt dahin gelangt, wo man ihn untersuchen will, also bei ursprünglich nicht gehörig getrocknetem oder nachträglich wieder irgendwo feucht gewordenem Strom: Dieser Fehler hat immer sowohl eine Verminderung des Ozongehalts des Gasstroms zur Folge, wie eine Verminderung des Atmizongehalts; aber der Fehler ist stets bedeutend merklicher und einflussreicher für das Atmizon, wie für das Ozon. Beim Elektrisiren von Sauerstoff oder Sauerstoff-haltigen Gasgemengen in dem Apparat von von Babo erhält man Ozon, mehr oder weniger, fast unter allen Umständen, selbst bei sehr ungünstigen Bedingungen, aber das Atmizon fehlt leicht gänzlich da, wo man es zu finden erwartet. Dass der zum Vorschein kommende Ozongehalt eines elektrisirten Gasstroms um so grösser ist, je trockner der Strom unter sonst gleichen Um-

ständen ist, hat bereits von Babo erkannt und a. a. O. mitgetheilt.

Aus dem, was über das Verhalten des feuchten Ozons und des feuchten Atmizons mitgetheilt wurde, erklärt sich eine bei der Untersuchung des elektrisirten Luft- oder Sauerstoffstroms häufig zu beobachtende Erscheinung, die auf den ersten Blick sehr auffallend ist. Wenn man den Gasstrom aus der Ozonröhre direct durch eine nicht zu kleine, beispielsweise etwa 80 CC. Rauminhalt darbietende, halb mit Wasser gefüllte, abgesperrte Vorlage leitet und diese beobachtet von dem Augenblick des (starken) Elektrisirens an, so zeigt sich folgendes. Die erste Luftblase, die elektrisirt wurde, steigt auf und platzt mit Nebel, ebenso die folgenden eine Weile lang; dabei füllt sich der Raum über dem Wasser mit einem wegen der Gegenwart des Ozons zwar nicht starken aber doch ganz deutlichen Nebel. Nun aber werden nach und nach die neu ankommenden Gasmassen weniger nebelig, endlich erscheinen gar keine Nebel mehr, und der Raum über dem Wasser ist ganz durchsichtig. Es hat sich durchaus Nichts in den Versuchsbedingungen geändert, der Gasstrom geht mit constanter Geschwindigkeit, ist ursprünglich völlig trocken, die Inductionsströme haben gleiche Intensität. Wenn man nun eine Weile das Elektrisiren unterbricht, so dass die Vorlage sich erst wieder mit nicht elektrisirtem Gas anfüllt, dann von Neuem elektrisirt, so wiederholt sich derselbe Gang der Erscheinungen, vorausgesetzt, dass alle übrigen Versuchsbedingungen wieder dieselben sind. Die Erscheinung erklärt sich sehr einfach. Jede elektrisirte Gasblase führt eine bestimmte, stets gleiche Menge Atmizon. Ist das Verhältniss zwischen Ozon und Atmizon in einer Gasblase von der Art, dass bei völliger Sättigung mit Wasser das Atmizon seine Anziehung zum Wasserdampf geltend machen kann, so entsteht ein Nebel, wenn die Gasblase in die Vorlage über das Wasser gelangt; so ist es im Anfang des Versuchs. Nun aber hält sich jede Gasblase in dieser Vorlage eine gewisse von deren Grösse bei constanter Geschwindigkeit des Stroms abhängige Zeit auf, und bekannt ist, dass das

Atmizon abklingt, dass das Ozon dieses beschleunigt, dass, indem das Ozon vernichtend auf das Atmizon wirkt, dabei nicht eine aequivalente Menge Ozon verschwindet. Während also sich der Raum der Vorlage nach und nach mit elektrisirtem Gas anfüllt, und Ozon und Atmizon immer in dem gleichen zur Nebelbildung geeigneten Verhältniss zugeführt werden, bleibt das Verhältniss des Ozons und Atmizons in diesem Raume nicht dasselbe, wie es in jeder einzelnen Luftblase herrschte, sondern das Atmizon schwindet in rascherem Verhältniss, als das Ozon, so dass nach einer gewissen Zeit so viel Ozon vorhanden ist, dass das Atmizon nicht mehr im Stande ist, Nebel zu bilden, weil ja das Ozon, abgesehen von seiner das Abklingen beschleunigenden Wirkung, auch hindernd auf die Wasseranziehung Seitens des noch vorhandenen Atmizons wirkt; dieses für die Nebelbildung ungünstige Verhältniss findet fortan auch jede neu ankommende Gasblase vor, und so hört denn die Nebelbildung vollständig auf. Alles, was dann den Ozongehalt in der Vorlage vermindert, macht die Bedingungen wieder günstiger dafür, dass die neu ankommende Gasblase beim Zerplatzen einen Nebel bildet; so wirkt natürlich ein zeitweiliges Unterbrechen des Elektrisirens und z. B. auch ein Oeffnen der Vorlage für einige Augenblicke, welches Eindringen atmosphärischer Luft gestattet. Ist die Vorlage oder vielmehr der Raum, in welchem über dem Wasser der Vorlage der Aufenthalt des Gasstroms stattfindet, kleiner als vorher vorausgesetzt wurde, so kommt die erörterte Erscheinung nicht oder weniger deutlich zu Stande, dann nämlich, wenn während der Zeit, die jede einzelne Gasblase in der Vorlage zubringen muss, ihr Atmizongehalt nicht so weit abklingt, und wenn die Menge elektrisirter Luft, welche in der Zeiteinheit neu zugeführt wird, in grösserm Verhältniss steht zu dem Raum in der Vorlage. Bei welchen Dimensionen der Vorlage sich jene Erscheinung zeigt, bei welcher sie nicht zu Stande kommt, hängt natürlich von den übrigen hier als constant vorausgesetzten Versuchsbedingungen, also z. B. besonders von der Geschwindigkeit des Gasstroms ab; in der obigen Darstellung

wurde ein für bestimmte Versuchsbedingungen gültiges Beispiel zum Grunde gelegt. Bei allen anderen Versuchsbedingungen wird aber die Erscheinung unter bestimmten Umständen ebenfalls sich zeigen, und man sieht leicht, wie ein extremer Fall gewissermassen des Erörterten der ist, wo es gar nicht gelingt, beim Durchleiten des elektrisirten Gasstroms durch Wasser Nebel zum Vorschein zu bringen.

Die letzte Untersuchung dieses Abschnittes betrifft das Verhalten des Ozons zum Atmizon bei Ausschluss von Feuchtigkeit.

Der möglichst trockne, stark elektrisirte Luft- oder Sauerstoffstrom wird auf den Boden eines $^1/_2$ bis 1 Litre fassenden, trocknen Glaskolbens geleitet, aus diesem in beliebiger Weise weiter, jedoch so, dass die Diffusion zwischen dem Inhalt des Kolbens und der feuchten atmosphärischen Luft ganz ausgeschlossen ist. Der Kolben kann mit einem doppelt durchbohrten Kork unter Verkittung völlig luftdicht verschlossen werden, welcher aber an seiner untern Fläche sorgfältig mit Siegellack überzogen sein muss, so dass der Kork weder Feuchtigkeit abgeben, noch mit dem Ozon in Wechselwirkung treten kann. Der Glaskolben wird vollends durch den trocknen Luftstrom, im Nothfall unter Erwärmen, getrocknet, welchen man, ohne zu elektrisiren, so lange gehen lassen kann, als es nöthig ist. Man überzeugt sich dann, nachdem der elektrisirte Gasstrom eine Zeitlang durchgeleitet wurde, auf bekannte Weise, dass der Strom beim Austritt aus dem Glaskolben ein Maximum von Ozon und Atmizon enthält, dass also der Kolben mit trocknem, elektrisirtem Gas ganz gefüllt ist, und dann schmilzt man die beiden im Kolben mündenden Glasröhren ausserhalb an vorher dazu vorbereiteten Stellen zu. Man kann auf diese Weise eine Anzahl hintereinander gereiheter Kolben zugleich mit dem trocknen, elektrisirten Gase füllen, nach der Füllung verschliessen und nun hinstellen, um den Inhalt der Kolben zu verschiedener Zeit zu untersuchen. An dem vollkommen trocknen Inhalte ist Nichts zu sehen, das Gas ist vollkommen durchsichtig, und es tritt auch keine dem Auge

wahrnehmbare Veränderung ein, so lange man auch die luftdicht verschlossenen Gefässe stehen lässt.

Will man den Inhalt eines Kolbens untersuchen, so wird er geöffnet, es wird rasch ein Wenig Jodkaliumlösung eingeführt, welche beim Schütteln sofort sämmtliches Ozon aufnimmt, und zur Erkennung des Atmizongehalts wird darauf mit wenig Wasser geschüttelt, wobei Nebel entstehen, wenn nicht die Jodkaliumlösung schon so viel Wasser abgab, dass sofort Nebel gebildet wurden. Wird auf diese Weise ein Kolben bald nach seiner Füllung untersucht, so findet man neben einem bedeutenden Ozongehalt einen auffallend grossen Gehalt an Atmizon, es entstehen so mächtige Nebel plötzlich in dem Kolben, dass derselbe davon völlig undurchsichtig werden kann. Dieser dicke Nebel hält sich in dem verschlossen hingestellten Kolben nach und nach abnehmend ungefähr $^3/_4$ Stunden lang. Die bei diesem Versuch, in welchem also das völlig trockne Atmizon zuerst während der Füllung des Gefässes lange Zeit mit dem Ozon in Berührung bleibt, zum Vorschein kommenden Nebel waren mindestens eben so mächtig, eher noch stärker, als die, welche in demselben elektrisirten Gasstrom dann zum Vorschein kamen, wenn der Strom auf seinem Wege durch Jodkaliumlösung desozonisirt und dann mit Wasser gesättigt wurde.

Lässt man einen mit völlig trocknem elektrisirten Gas gefüllten verschlossenen Kolben längere Zeit stehen, so zeigt sich bei der dann in genannter Weise vorgenommenen Untersuchung auch noch ein sehr bedeutender Gehalt an Atmizon, zugleich auch an Ozon. Man bemerkt im Laufe der ersten bis zweiten Stunde kaum eine Verminderung des Atmizon- und Ozongehalts, wo sie völlig trocken mit einander in Berührung sind, eine Erscheinung, die um so merkwürdiger ist, weil das trockne Atmizon bei Abwesenheit des Ozons, wie oben schon mitgetheilt wurde, sich zwar auch länger erhält, als das feuchte, doch aber auch im Laufe von $1—1^1/_2$ Stunden unter sonst gleichen Umständen abklingt, also viel rascher verschwindet, als in dem obigen Falle, wo trocknes Ozon und Atmizon neben einander sind. Unter

keinen anderen der in Betracht gezogenen Umstände erhält sich das Atmizon so lange, als grade in Berührung mit Ozon im völlig trocknen Zustande. Der Atmizongehalt bleibt lange so bedeutend, dass man gar nicht nöthig hat, das Ozon zuerst absorbiren zu lassen, um die Nebel erzeugen zu können, sondern schon beim Eingiessen von wenig Wasser und raschen Schütteln in die bis dahin trocken aufbewahrte elektrisirte Luft macht sich eine sehr starke Anziehung zum Wasserdampf geltend, es erscheint eine mächtige Wolke trotz der Gegenwart des Ozons.

Nach und nach jedoch schwindet das Atmizon auch unter diesen Umständen, die Nebel, welche man nach Verlauf mehrer Stunden noch erzeugen kann, werden schwächer und schwächer, ein Mal sah ich noch, nachdem ein verschlossener Kolben mit trockner elektrisirter Luft 12 Stunden gestanden hatte, Spuren von Nebel erscheinen nach Wegnahme des Ozons, endlich ist das Atmizon völlig verschwunden. Die Menge des Ozons schwindet dabei ebenfalls nach und nach, und obwohl auch hier wieder zuletzt, wenn sämmtliches Atmizon verschwunden ist, noch Ozon übrig bleibt, so ist doch sehr bemerkenswerth, dass dieser Rest von Ozon merklich kleiner ist, dass während des Verschwindens des Atmizons unter diesen Umständen mehr Ozon verschwindet, als in dem Falle, wo unter gleichfalls völligem Verschwinden des Atmizons dieses mit dem Ozon im feuchten Zustande sich ausgleicht.

Während also das Ozon im feuchten Zustande das Abklingen des Atmizons ganz bedeutend beschleunigt, so klingt das Atmizon in Berührung mit Ozon im völlig trocknen Zustande nur sehr langsam ab, und zwar nicht nur bedeutend langsamer, als das Atmizon bei Abwesenheit des Ozons im feuchten Zustande unter sonst gleichen Umständen verschwindet, sondern sogar langsamer, als dies Abklingen bei Abwesenheit des Ozons im trocknen Zustande erfolgt; ist aber das Abklingen des trocknen Atmizons bei Gegenwart von Ozon erfolgt, so ist dabei auch mehr Ozon verschwunden, als dann, wenn das Atmizon feucht unter Mitwirkung des Ozons und in Folge dessen sehr rasch abgeklungen ist.

Was den ersten Theil dieses Satzes betrifft, so scheint sich daraus sofort zu ergeben, dass die Gegenwart des Ozons im trocknen Zustande auf das Atmizon gradezu den entgegengesetzten Einfluss hat von demjenigen, welcher bei Gegenwart von Feuchtigkeit sich geltend macht, im letztern Falle wirkt das Ozon beschleunigend auf das Abklingen, im erstern Falle scheint es erhaltend, verzögernd auf das Abklingen des Atmizons zu wirken. Bevor aber dieser Schluss gezogen werden darf, ist noch eine Frage zu erledigen.

Um nämlich ozonfreies Atmizon zu erhalten, giebt es kein anderes Mittel, als das, den elektrisirten Gasstrom durch leicht oxydirbare Substanzen vom Ozon zu befreien: es wurde dazu Jodkaliumlösung angewendet, und das Atmizon wurde darauf wieder getrocknet. Dieses zuerst also feucht gewordene, nachträglich wieder getrocknete Atmizon ist es, welches in einem Glasbehälter mit gewöhnlicher Luft oder Sauerstoff in Berührung zwar langsamer als feuchtes Atmizon, aber doch im Laufe von 1 bis $1^1/_2$ Stunden abklingt, viel rascher, als das neben trocknem Ozon aufbewahrte. Nun könnte man fragen, ob das verhältnissmässig rasche Abklingen jenes getrockneten Atmizons vielleicht dadurch bedingt sei, dass dasselbe schon mit Feuchtigkeit in Berührung war; man könnte meinen, sofern Feuchtigkeit das Abklingen des Atmizons beschleunigt, ob nicht durch die zwar nachträglich wieder aufgehobene Berührung mit Wasserdampf das Abklingen des Atmizons eingeleitet sei und nur deshalb auch im getrockneten Zustande, wenn auch verlangsamt, sich fortsetze, und ob dagegen nicht das von Anfang an trockne Atmizon an sich beständig oder beständiger sei. Wäre es so, so würde man das verhältnissmässig langsame Abklingen des Atmizons in der von Anfang an trocknen elektrisirten Gasmasse nicht als einen Einfluss der Gegenwart des Ozons in dem Sinne auffassen können, als wirkte dasselbe dem Abklingen entgegen, als verzögerte es dieses, sondern man würde nur schliessen dürfen, das Ozon wirke im trocknen Zustande weniger beschleunigend auf das Abklingen des Atmizons, als im feuchten Zustande.

Wahrscheinlich ist die hingestellte Vermuthung offenbar

nicht, denn wenn auch allerdings die Gegenwart von Wasserdampf das Verschwinden des Atmizons befördert, so ist doch nicht leicht einzusehen, wie nach Entfernung dieses Einflusses derselbe hier noch nachwirken sollte. Die Frage lässt sich folgendermassen zur Entscheidung bringen.

Man kann das Verhalten des ebenfalls zuerst feucht gemachten und dann wieder getrockneten Atmizons bei Gegenwart des Ozons prüfen. Wenn das so behandelte Atmizon sich länger erhält, als das ebenso behandelte Atmizon bei Abwesenheit des Ozons und unter übrigens gleichen Umständen, so ist der das Abklingen des Atmizons verzögernde Einfluss des trocknen Ozons nicht zu bezweifeln. Der Versuch wurde folgendermassen angestellt.

An die Ozonröhre schloss sich zunächst ein kleines, theilweise mit Wasser gefülltes Kölbchen, an dieses ein langes mit Glasperlen und Schwefelsäure gefülltes Rohr und daran endlich ein trockner Kolben, dessen Zu- und Ableitungsrohr zum Zuschmelzen vorbereitet waren. Die Verbindungen dürfen selbstverständlich nicht durch Kautschuk hergestellt werden; man kann dieselben, einfacher als durch Einschleifen der Glasröhren, durch lange, durchbohrte Korke herstellen, in deren Durchbohrung je zwei zu verbindende Röhren, die gut aufeinander passen, bis zu gegenseitiger Berührung eingeschoben und die dann überall mit Siegellack überzogen werden. Das elektrisirte Gas wird also beim Durchleiten durch die erste Wasservorlage feucht, wird dann sofort wieder getrocknet und endlich in dem trocknen Kolben aufgesammelt, der nach der Füllung durch Zuschmelzen verschlossen wird. Es muss bei diesem Versuch der Raum zwischen dem Wasser der ersten Vorlage und der Trockenröhre möglichst klein sein, damit sich das feuchte, elektrisirte Gas daselbst nicht zu lange aufhält, weil sonst, wie bekannt, sehr viel Atmizon verschwindet. Es muss natürlich die Trockenröhre bei möglichster Kleinheit so wirksam sein, dass das Gas wieder vollkommen trocken in den Aufsammlungskolben gelangt. Der Versuch ergab, dass auch in der so behandelten elektrisirten Luftmasse das Atmizon sich länger erhält, langsamer abklingt, als wenn dasselbe

frei von Ozon unter sonst gleichen Umständen und ebenso behandelt getrocknet aufbewahrt wird. Es versteht sich nach dem oben Mitgetheilten von selbst, dass man in dem Kolben bei diesem Versuch zu keiner Zeit so mächtige Nebel erzeugen kann, wie dann, wenn der elektrisirte Strom trocken, wie er ursprünglich ist, aufgesammelt wird, denn es ist unvermeidlich, dass da, wo man absichtlich den elektrisirten Strom zuerst sich mit Wasserdampf sättigen lässt, ein ansehnlicher Theil des ursprünglich vorhandenen Atmizons verschwindet. Möglichst starke Elektrisirung eines ursprünglich möglichst trocknen Gasstroms ist für das Gelingen dieses Versuchs deshalb auch durchaus erforderlich.

Somit darf also in der That geschlossen werden, dass im völlig trocknen Zustande das Ozon nicht nur nicht beschleunigend auf das Abklingen des Atmizons wirkt, sondern dass dasselbe sogar erhaltend, so zu sagen bindend auf den Atmizon-Zustand des Sauerstoffs wirkt. Der Effect der Gegenwart des Ozons in Atmizon-haltiger Luft oder Sauerstoff ist also ganz verschieden, je nachdem Wasserdampf zugegen ist oder nicht: im ersten Falle verschwindet das Atmizon schneller, als sonst, im andern Falle langsamer. Zwischen dem Ozon und Atmizon herrscht eine gewisse Spannung, dies folgt einfach daraus, dass sie mit einander in Wechselwirkung treten können; diese Spannung hat bei Gegenwart von Wasserdampf eine rasche Ausgleichung beider zur Folge, wobei, wie oben erörtert wurde, deshalb mehr Atmizon verschwindet, als Ozon, weil die Berührung mit Wasser, mit gewöhnlicher Luft oder Sauerstoff, mit Glas, das sind die unvermeidlichen Umstände, an sich auch schon Momente enthalten, die zerstörend auf das Atmizon wirken. Bei Abwesenheit von Feuchtigkeit hat das Bestehen jener Spannung zwischen Ozon und Atmizon zur Folge, dass das Atmizon langsamer verschwindet, als es sonst unter gleichen Umständen der Fall sein würde. Da Atmizon in Berührung mit trockner gewöhnlicher Luft oder Sauerstoff und in Berührung mit Glas ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach verschwindet, nur langsamer, als wenn auch noch Wasserdampf zugegen ist, so müssen auch in diesen

unvermeidlichen Umständen Momente enthalten sein, welche in Wechselwirkung mit dem Atmizon zu dessen Verschwinden führen. Da nun das Ozon unter diesen Umständen erhaltend auf das Atmizon wirkt, so muss das Ozon der von jenen unvermeidlichen Momenten in trocknem Zustande ausgeübten Wirkung auf das Atmizon entgegenwirken, also dasselbe gleichsam gebunden erhalten, was wiederum nur als eine gegenseitige Bindung aufgefasst werden kann. Die Erfahrung lehrt nun, dass schliesslich das Atmizon aber doch auch vollständig verschwindet, dass aber alsdann auch mehr Ozon verschwunden ist, als in dem Falle, wo das feuchte Atmizon durch das Ozon im Abklingen beschleunigt wird. Es führt also dieselbe Spannung, welche zwischen trocknem Ozon und Atmizon zu einem Schutz gegen andere vernichtend auf das Atmizon wirkende Momente wird, zugleich im Laufe der Zeit zu einer Ausgleichung zwischen Ozon und Atmizon, bei welcher mehr Ozon verbraucht wird, als dann, wenn bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Atmizon nicht in dem Masse ausschliesslich der Wechselwirkung mit dem Ozon allein, sondern ausserdem noch in höherm Masse anderen vernichtend wirkenden Momenten ausgesetzt ist. Diese Beziehungen zwischen Ozon und Atmizon werden unten weiter erörtert werden.

II. Ozon und Antozon.

Schon oben habe ich angedeutet, dass es mir nach anfänglich vergeblichen Bemühungen gelang nachzuweisen, dass die Sauerstoffmodification, die ich bisher Atmizon genannt habe, identisch ist mit Schönbein's Antozon. Ich will zunächst die Thatsachen mittheilen, durch welche ich glaube, diesen Beweis führen zu können.

Zu den Eigenschaften, durch welche Schönbein das Antozon im Gegensatz zu dem Ozon characterisirt hat, gehört vornehmlich die, das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd, HO_2,

zu oxydiren, was das Ozon nicht thut, ebensowenig gewöhnlicher Sauerstoff.[1]) Ich untersuchte daher zunächst, ob das Atmizon gleichfalls das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydire. Da, wie ich gleich im Voraus bemerken will, es für diese Untersuchung nothwendig war, ein sehr feines und dabei vollkommen sicheres Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd anwenden zu können, so hatte ich Veranlassung, die Untersuchungen zu wiederholen, welche Schönbein in den letzten Jahren über Darstellung und Erkennung von Wasserstoffsuperoxyd, so wie überhaupt über das Antozon angestellt hat.

Wie bekannt, ist es Schönbein gelungen, das Antozon im freien Zustande darzustellen, und zwar aus Bariumsuperoxyd; dieser Versuch ist zwar, wie es scheint, zuerst von Houzeau[2]) angestellt worden, doch hielt derselbe den sich entwickelnden Sauerstoff für Ozon. Schönbein[3]) erkannte, dass der beim Eintragen des feingepulverten Bariumsuperoxyds in das erste Hydrat der Schwefelsäure sich entwickelnde Sauerstoff zwar einen eigenthümlichen Geruch, wie das Ozon, und stark oxydirende Eigenschaft besitzt, dass aber in beiden Beziehungen ein sehr wesentlicher Unterschied vom Ozon vorhanden ist, welcher vor Allem darin besteht, dass der aus dem Bariumsuperoxyd bei niederer Temperatur entwickelte Sauerstoff grosse Neigung hat, das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren. Ich habe Schönbein's Angaben vollkommen bestätigt gefunden. Das Bariumsuperoxyd, dessen ich mich zu meinen Versuchen bediente, verdanke ich der Güte des Herrn Obermedicinalrath Wöhler; dasselbe war vollkommen rein und enthielt keine Spur von salpetriger Säure.

Der Versuch, um den es sich handelt, kann einfach folgendermassen angestellt werden. In ein weites Röhrchen,

[1]) Schönbein, Ueber die chemische Polarisation des Sauerstoffs. Baseler Verhandlungen. II, 3. p. 257. Ueber den freien positiv-activen Sauerstoff oder das Antozon. Daselbst III, 2. p. 160.

[2]) Recherches sur l'oxygène à l'état naissant. Premier mémoire. Comptes rendus XXXX. 1855. p. 947.

[3]) Baseler Verh. III, 2. p. 155.

nach Art der Probirröhrchen, mit eingeriebenem Glasstöpsel kommt etwas Wasser und in dieses ein engeres, kürzeres Röhrchen mit reiner Schwefelsäure; es ist gut, wenn die Oberfläche des Wassers nicht zu weit entfernt ist von der der Schwefelsäure. Wird das feingepulverte Bariumsuperoxyd in kleinen Portionen in die Schwefelsäure eingetragen, so erfolgt unter Erwärmung starkes Aufbrausen, welches allmählich in eine ruhigere Gasentwicklung übergeht, sobald das eingetragene Pulver zu Boden gesunken ist. Der Geruch des sich entwickelnden Sauerstoffs erinnert zwar an den des Ozons, doch findet man leicht bei unmittelbarer Vergleichung oder wenn man das Ozon zu riechen sehr gewöhnt ist, Schönbein's Angabe bestätigt, dass nämlich jener Geruch ein eigenthümlicher, von dem des Ozons merklich verschiedener ist, und dass das Einathmen dieses Sauerstoffs alsbald ein eigenthümliches, sehr unangenehmes Würgen, das Gefühl des Zusammenschnürens im Rachen erregt, was das Ozon durchaus nicht bewirkt. Wichtiger aber, als dieses Merkmal, ist die Thatsache, dass das Wasser, in dessen Nähe sich jener Sauerstoff entwickelt, denselben mit Begierde aufnimmt und nach und nach zu einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wird. Um dies zu erreichen, ist es zweckmässig, nach jedem Eintragen des Bariumsuperoxyds den Stöpsel locker aufzusetzen und, wie Schönbein bereits angab, zu sorgen, dass die Flüssigkeit sich möglichst wenig erwärmt, weshalb man auch wohl von Zeit zu Zeit ein frisches Röhrchen mit Schwefelsäure einsetzen kann. Reines Ozon, sei es durch Elektricität oder bei der langsamen Verbrennung des Phosphors erzeugt, bildet, wie Schönbein schon hervorhob, mit Wasser niemals Wasserstoffsuperoxyd.

Die soeben besprochene Methode, Wasserstoffsuperoxyd darzustellen, ist wohl vor allen anderen Methoden dadurch ausgezeichnet, dass sie ohne Weiteres eine absolut reine wässrige Lösung von HO_2 liefert oder liefern kann, wenn man nämlich Sorge trägt, dass bei der stürmischen Gasentwicklung keine Schwefelsäure überspritzt. Aber man erhält immer nur eine verhältnissmässig sehr verdünnte Lösung,

indem, wie Schönbein schon erörterte, der grösste Theil des entwickelten Gases sich wie gewöhnlicher Sauerstoff verhält. Die Darstellung einer concentrirteren Lösung und weiter des reinen Wasserstoffsuperoxyds nach der Methode von Thénard ist bekanntlich sehr weitläufig; Schönbein stellte sich concentrirtere Lösungen aus Bariumsuperoxyd nach Pelouze mittelst Fluorsiliciumwasserstoffsäure dar: ich habe keinen dieser beiden Wege eingeschlagen, da ich fand, dass, gegen die in den Lehrbüchern sich findende Angabe die Zersetzung des Bariumsuperoxyds mit Kohlensäure nicht einfach zur Sauerstoffentwicklung unter Bildung von kohlensaurem Baryt führt, sondern dass ein grosser Theil des Sauerstoffs sich mit dem Wasser verbindet, so dass man in der kürzesten Zeit eine ganz reine und verhältnissmässig recht concentrirte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erhält. Dieselbe kann leicht von vorn herein so concentrirt erhalten werden, dass sie am Lichte beginnt sich zu zersetzen. Von dem Verhalten des entweder mittelst ganz reiner Kohlensäure aus Bariumsuperoxyd dargestellten oder des auf oben genannte Weise durch Einwirkung des freien Antozons auf Wasser gewonnenen Wasserstoffsuperoxyds bin ich bei meinen Versuchen ausgegangen.

Was nun die Mittel zur Erkennung des Wasserstoffsuperoxyds betrifft, so ist ein grosser Theil der früher bekannten, wie z. B. die Sauerstoffentwicklung mit Mangansuperoxyd, nur anwendbar bei relativ concentrirten Lösungen, nicht aber bei so verdünnten Lösungen, wie sie zum Theil wenigstens bei den hier mitzutheilenden Untersuchungen vorkommen. Dagegen hat Schönbein,[1]) veranlasst durch das gleiche Bedürfniss, eine Anzahl sehr empfindlicher Reagentien kennen gelehrt, durch welche schon äusserst kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd mit Sicherheit erkannt werden könne. Zu diesen gehört das Jodkalium unter Mitwirkung eines Eisenoxydulsalzes. Verdünnte Jodkaliumlösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich unter Ausscheidung von Jod oxy-

[1]) **Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd. Baseler Verhandl. II, 4. p. 419.**

dirt, sobald man einige Tropfen einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzufügt, und diese Reaction ist, wenn mit gehöriger Sorgfalt angestellt, so empfindlich, dass Schönbein durch dieselbe einen Gehalt von Wasserstoffsuperoxyd geringer als $^1/_{50000}$ deutlichst nachweisen konnte. Ueber das Verhalten des Jodkaliums zum Wasserstoffsuperoxyd allein hat sich Schönbein einigermassen unbestimmt geäussert.

Die Wahrnehmung, dass gewisse oxydirbare Körper, die durch freies Ozon, so wie durch den in den metallischen Superoxyden, den später sogenannten Ozoniden, enthaltenen erregten Sauerstoff augenblicklich und kräftigst oxydirt werden, durch eine Gruppe anderer sogenannter Sauerstoffträger, wie die Camphenöle, und durch Wasserstoffsuperoxyd entweder gar nicht oder nur langsam und schwach oxydirt werden, und um durch letztere Körper, die später sogenannten Antozonide, gleichfalls augenblicklich und kräftig oxydirt zu werden, die Mitwirkung gewisser anderer, so zu sagen disponirender Substanzen in Anspruch nehmen, war es, welche Schönbein zuerst zu der Entdeckung des zweiten erregten Zustandes des Sauerstoffs, des Antozons, hinleitete, wenn auch anfänglich Schönbein die obige Wahrnehmung in anderem Sinne zu deuten versuchte.[1]) Bei der Mittheilung dieser Beobachtungen giebt Schönbein von der Jodkaliumlösung an, dass sie durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd langsam nach und nach zersetzt werde. In einer späteren Mittheilung,[2]) in welcher Schönbein nachwies, dass die sogenannte phosphatische Säure Wasserstoffsuperoxyd enthält, prüfte derselbe das Verhalten einer künstlichen Mischung von wässriger phosphoriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd, und gab an, dass die stark mit Wasser verdünnte Mischung das Jodkalium nicht zersetze, wohl aber das concentrirtere Gemisch. Bei Gelegen-

1) Ueber chemische Berührungswirkungen. Baseler Verhandlungen I, 4. p. 467.

2) Ueber die chemische Polarisation des Sauerstoffs. Baseler Verhandlungen II, 3. p. 252.

heit der Erörterung[1]) über die empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffsuperoxyd giebt Schönbein an, dass stark mit Wasser verdünntes Wasserstoffsuperoxyd entweder gar kein Jod aus dem Jodkalium abscheide oder dies doch nur sehr langsam thue.

Ich bin geneigt, nach meinen Beobachtungen, noch etwas weiter zu gehen und zu behaupten, dass eine völlig neutrale wässrige Lösung von ganz reinem Wasserstoffsuperoxyd für sich allein auf das Jodkalium gar nicht zersetzend wirkt, und dass, wenn dies scheinbar stattfindet, ein derartiges disponirendes Moment mitwirkt, wie z. B. schwefelsaures Eisenoxydul ein solches ist. Ich werde unten hierauf zurückkommen. Sicher ist, dass das Eisenoxydulsalz die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkalium sehr kräftig einleitet, und dass auf diese Weise noch so kleine Spuren von HO_2 entdeckt werden können, wie sie auf keine andere bekannte Weise aufzufinden sind. Bemerkenswerth ist, wie auch schon Schönbein hervorhob, dass, wenn die Mengen des HO_2 sehr klein sind, die Reaction nicht mehr sofort, sondern erst nach und nach eintritt. Aber auch dann ist die Reaction vollkommen zuverlässig, denn es wirkt weder das schwefelsaure Eisenoxydul allein auf Jodkaliumlösung zersetzend, noch wird durch das Eisensalz die Zersetzung des Jodkaliums mit einer andern oxydirenden Substanz, die nicht schon an und für sich wirkt, eingeleitet. Letzterer Umstand wird später von besonderer Wichtigkeit werden.

Bei Benutzung der in Rede stehenden Reaction zur Erkennung von HO_2 ist aber vor Allem eine wichtige Vorsichtsmassregel zu beobachten: Die Menge des zugesetzten Eisenvitriols muss sehr klein sein. Schönbein gab an, dass sehr kleine Mengen einer stark verdünnten Eisenoxydulsalzlösung schon wirken: dazu muss aber weiter bemerkt werden, dass grössere Mengen nicht etwa unnöthig sind, sondern dass sie die Reaction entweder unvollkommener oder auch gar nicht eintreten lassen. Dieser Umstand ist nicht nur

[1]) Baseler Verhandlungen II, 4. Heft p. 420.

praktisch von der grössten Wichtigkeit, sondern auch für das Verständniss der Art und Weise, wie das Eisenoxydulsalz wirkt. Macht man eine Mischung von verdünnter Jodkaliumlösung und verdünntem Wasserstoffsuperoxyd, mit etwas Stärkekleister versetzt, nimmt man von dieser Mischung eine Anzahl gleich grosser Proben und fügt zu allen sehr verdünnte Eisenvitriollösung, aber zu der ersten einen Tropfen, zur zweiten zwei Tropfen und so fort, so wird man finden, dass sich alle diese Proben verschieden verhalten. Es kann so wenig Eisenvitriol zugesetzt sein, dass wenigstens im ersten Augenblick gar keine Bläuung eintritt, dann folgen Proben mit etwas mehr Eisenvitriol, in denen die Bläuung augenblicklich stattfindet, aber nicht in dem gleichen Grade stark, sie nimmt zu bis zu einer gewissen Probe und nimmt dann in denjenigen, zu denen wieder mehr Eisenvitriol zugesetzt wurde, wieder ab, und es kann endlich so viel Eisenvitriol zugesetzt sein, dass die Jodausscheidung wiederum gar nicht erfolgt. Je weniger Wasserstoffsuperoxyd zugegen ist, desto eher wird die Menge des zugefügten Eisenvitriols zu gross, als dass die Reaction noch einträte. Daher muss man da, wo höchstens kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu erwarten sind, mit grösster Vorsicht bei dem Zusatz des Eisenvitriols verfahren und sich nicht etwa mit einer Probe begnügen. Ich habe lange Zeit vergeblich nach Wasserstoffsuperoxyd gesucht, wo ich es später stets auffand, nachdem ich den eben erörterten Fehler vermeiden gelernt hatte. Es ist nun ferner ein bemerkenswerther Umstand, dass alle die Proben, in denen mittelst Eisenvitriol die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium eingeleitet wurde, und die wegen des Kleisterzusatzes blau wurden, wenn kein unzersetztes HO_2 mehr zugegen ist, mit der Zeit sich wieder nach und nach entfärben, wobei sie trübe werden. Diese nachträgliche Entfärbung, welche auf einer Bindung des vorher ausgeschiedenen Jods beruhet, tritt um so rascher und um so vollständiger ein, je mehr, bei gleicher Menge von Wasserstoffsuperoxyd, Eisenvitriol zugefügt wurde, und in demselben Masse, wie die Entfärbung eintritt, tritt an ihre Stelle die Trübung oder Opalescenz der Flüssigkeit. Der Fall, in

welchem diese nachträgliche Entfärbung sehr schnell und vollständig eintritt, schliesst sich an den Fall an, wo wegen zu grossen Eisenvitriolzusatzes die Zersetzung sehr schwach oder gar nicht eintritt.

Das besprochene Verhalten der mit Eisenvitriol versetzten Mischung von Jodkalium- und HO_2-Lösung ist dadurch bedingt, dass der in wässriger Lösung allein sich schon so leicht oxydirende Eisenvitriol sich auf Kosten des HO_2 oxydirt zu unlöslichem schwefelsauren Eisenoxyd; der Eisenvitriol zersetzt das HO_2 und vermag zugleich den Sauerstoff eines andern Theils des Wasserstoffsuperoxyds auf das Jodkalium zu übertragen, die Oxydation desselben einzuleiten. Ist nun mehr Eisenoxydulsalz zugegen, so nimmt dasselbe mehr Wasserstoffsuperoxyd für sich in Anspruch, und so wird weniger Jodkalium zersetzt, endlich kann die Menge des Eisenvitriols so gross sein, dass für das Jodkalium gar kein Sauerstoff übrig bleibt. Das sich bildende unlösliche basische Eisenoxydsalz trübt die Flüssigkeit; das nachträgliche Verschwinden des freien Jods kann wohl nur darauf beruhen, dass sich Jodwasserstoffsäure bildet, indem das noch übrige Eisenoxydulsalz unter diesen Umständen Wasser zersetzt, um sich ebenfalls zu oxydiren.

Schönbein war nicht der Ansicht, dass die disponirende Wirksamkeit der Eisenoxydulsalze darauf beruhe, dass sie selbst sich oxydiren. Dass jedoch die obige Erklärung richtig ist, geht aus Folgendem hervor. Zwei gleiche Mengen einer verdünnten reinen, Oxyd-freien Eisenvitriollösung wurden die eine mit Wasser, die andere mit ebenso viel HO_2-Lösung versetzt und geschüttelt. Die HO_2-haltige Probe trübte sich alsbald von ausgeschiedenem Oxydsalz, während die andere noch längere Zeit klar blieb; in der mit Salzsäure angesäuerten, HO_2-haltigen Probe war mit Rhodankalium Eisenoxyd sofort nachzuweisen, während in der andern Probe die betreffende Reaction entweder noch gar nicht, oder doch bedeutend schwächer eintrat, und diese Differenz zeigte sich auch noch, wenn beide Proben zuvor längere Zeit gestanden hatten. Man kann durch Schütteln einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit Eisenvitriol in

geeignetem Mengenverhältniss sowohl sämmtliches Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, als auch sämmtliches Eisenoxydulsalz in unlösliches Eisenoxydsalz, welches nicht zersetzend auf Jodkalium wirkt, verwandeln, so dass dieses Gemisch dann weder im Stande ist, zersetzend auf reines Jodkalium zu wirken, noch auf Jodkaliumlösung mit wenig Eisenvitriollösung, noch auf eine Mischung von Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd.

Weil man aus angegebenem Grunde bei Anstellung der Probe auf die Gegenwart von kleinen Mengen Wasserstoffsuperoxyd so leicht zu viel Eisenvitriol zusetzen kann, so dass die Reaction auf das Jodkalium gar nicht eintritt, so habe ich es in solchen Fällen, in denen nur kleine Mengen der auf Wasserstoffsuperoxyd zu untersuchenden Flüssigkeit zu Gebote standen, und also fehlerhafte Versuche möglichst vermieden werden mussten, vorgezogen, der Jodkalium-Kleisterlösung zuerst den Eisenvitriol zuzusetzen und dann die auf HO_2 zu prüfende Flüssigkeit: man kann auf diese Weise wenigstens ein unbeabsichtigtes Zuviel vermeiden, und die Reaction wird bei dieser Reihenfolge des Zusatzes keinenfalls weniger empfindlich.

Schönbein hat auf die Beobachtung einer andern Vorsichtsmassregel bei Anstellung der in Rede stehenden Reaction aufmerksam gemacht. Es soll nämlich die Anwesenheit selbst sehr kleiner Mengen von Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure in der auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfenden Flüssigkeit vermieden werden, und zwar um so mehr, je weniger Wasserstoffsuperoxyd zugegen ist, weil bei Anwesenheit der Säure weniger Jodkalium zersetzt wird, als unter sonst gleichen Umständen bei Abwesenheit der Säure. Diese hemmende Wirkung der Säure beruhet, wie Schönbein bemerkt, höchst wahrscheinlich auf der bekannten Wirkung der Säuren auf Wasserstoffsuperoxyd, nämlich dessen Beständigkeit zu erhöhen. Es ist, wie sogleich einleuchten wird, von Wichtigkeit, hervorzuheben, dass Schönbein immer sich dahin ausdrückt, es dürfe die Flüssigkeit, in der mittelst Jodkalium und Eisenvitriol Wasserstoffsuperoxyd gesucht werden soll, keine freie Säure enthalten.

Es wird nämlich auf den ersten Blick sehr paradox erscheinen gegenüber Schönbein's Angabe, dass die Zersetzung des Jodkaliums mit Wasserstoffsuperoxyd auch durch Zusatz einer beliebigen verdünnten Säure eingeleitet werden kann. Dies ist ebenso sicher, wie Schönbein's eben genannte Beobachtung, und der scheinbare Widerspruch zwischen beiden Behauptungen wird sich einfach auflösen. Wenn man verdünnte Jodkaliumlösung mit neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung vermischt und darauf einen Tropfen einer beliebigen verdünnten Säure hinzufügt, so wird das Jodkalium zersetzt; dieselbe Jodkaliumlösung statt mit HO_2-Lösung mit eben so viel reinem Wasser vermischt, wird durch Zusatz derselben Säuremenge nicht zersetzt. Wenn man aber eine Probe der verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung zuerst mit einem Tropfen Säure versetzt, und dann diese angesäuerte Lösung zu der Jodkaliumlösung bringt, so tritt entweder gar keine Jodausscheidung, oder doch diese später erst und schwächer ein. Man kann den Versuch sehr schlagend folgendermassen anstellen. Es werden zwei gleiche Mengen der HO_2-Lösung abgemessen und zwei gleiche Mengen der Jodkaliumlösung; die eine HO_2-Probe wird mit einem Tropfen verdünnter Säure angesäuert, die andere nicht, dafür aber das für diese zweite HO_2-Probe bestimmte Jodkalium mit eben so viel Säure angesäuert. Mischt man nun je die beiden zusammengehörigen Flüssigkeiten, die ganz genau gleich zusammengesetzte Mischungen geben, nur in verschiedener Reihenfolge, so tritt da, wo die Säure nicht zuerst allein mit dem HO_2 in Berührung war, entweder allein sofortige Jodausscheidung ein, oder dieselbe ist doch wenigstens bedeutend stärker, als in der andern Mischung. Es kommt natürlich das Mengenverhältniss für den Grad der Differenz in den beiden Versuchen sehr in Betracht. Aus dem Angegebenen geht also hervor, dass, wenn die Säure zuerst allein mit dem HO_2 in Berührung ist, sie vor Zersetzung schützend oder vielmehr nicht die Zersetzung einleitend wirkt, wenn nachträglich Jodkalium hinzukommt, dass aber, wenn die Säure gleichzeitig mit dem Jodkalium und mit dem HO_2 oder überhaupt nur nicht früher mit dem

HO_2 in Berührung kommt, dieselbe in diesem Falle die Zersetzung einleitend wirkt. Wenn die Menge der Säure, um die es sich handelt, eine gewisse Gränze überschreitet, dann tritt die Differenz entweder gar nicht, oder nicht scharf hervor, dann erfolgt die Zersetzung, in welcher Reihenfolge auch die Mischung geschah.

Um dieses Ergebniss verstehen zu können, muss man wissen, dass die reine Jodkaliumlösung, welche keine Spur von Jodsäure enthält, durch jede, auch noch so schwache Säure, wenn dieselbe in geeigneter Menge hinzugefügt wird, im Verlaufe einiger, zuweilen erst langer Zeit zersetzt wird. Unter den bekannteren und gebräuchlicheren Säuren macht, so viel ich sah, nur die Kohlensäure eine Ausnahme, sofern reine, sorgfältig gewaschene Kohlensäure über $^1/_2$ Stunde durch ganz reine Jodkaliumlösung geleitet werden kann, ohne dass Zersetzung stattfindet. Fügt man dagegen zu etwa 10 CC. einer $1\,^0/_0$ reinen Jodkaliumlösung 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure u. s. f., so wie man sie im Laboratorium vorräthig zu halten pflegt, oder auch noch verdünnter, so erfolgt in den ersten Minuten Nichts, später aber wird Jod ausgeschieden, und zwar um so früher, je stärker die Säure an sich und je stärker die Concentration war. Diese allmählich stattfindende, immer erst nach einiger Zeit beginnende Zersetzung der angesäuerten Jodkaliumlösung (welche durch die Gegenwart von wenig Kleister nicht beeinflusst wird[1]) ist wohl zu unterscheiden von der momentan beim Säurezusatz stattfindenden Zersetzung der mit jodsaurem Kali verunreinigten Jodkaliumlösung, welche ich hier nur im Vorbeigehen erwähnen will, um dem Einwande zu begegnen, als hätte ich es mit unreinem Jodkalium zu thun gehabt; unten werde ich auf das Verhalten der Jodsäure näher eingehen müssen. Das Jodkalium des Handels ent-

[1]) Bei allen den im Laufe dieser Untersuchung benutzten Reactionen mit Jodkalium wurde sehr verdünnter Kleister entweder von vorn herein, oder nachträglich zugefügt. Es wurde dabei stets die Vorsicht beachtet, nicht mehr Kleister, als nothwendig, anzuwenden; dann hat dieser Kleisterzusatz keinen störenden Einfluss.

hält meistens Jodsäure, zu deren Erkennung es gar nicht des Zusatzes der concentrirteren und stärkeren Säuren bedarf: auch wenn nur sehr wenig Jodsäure zugegen ist, so bläuet sich eine mit wenig Kleister versetzte Probe der verdünnten Lösung augenblicklich bei Zusatz eines Tropfens jeder verdünnten Säure, und ganz reine Jodkaliumlösung mit wenig Kleister darf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert im Laufe mehrer Minuten keine Spur von Bläuung zeigen. Aber auch wenn man Jodsäure-freies Jodkalium im Handel erhalten hat, so ist solches, selbst in Krystallen aufbewahrt, in einem Laboratorium, wo Ozon entwickelt wird, nicht lange zu schützen: ich habe gefunden, dass die Krystalle, ohne ihre Weisse zu verlieren und ohne dass freies Jod in der Lösung nachzuweisen ist, einen mit der Zeit wachsenden Gehalt an jodsaurem Kali bekommen unter der langsamen Einwirkung des in den Zimmern sich verbreitenden Ozons. Daher war ich meistens genöthigt, mir das Jodkalium je für einen oder ein paar Tage zu reinigen, was entweder durch Reduction mit Kohle oder, was bequemer, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff geschah. Auf die allmähliche Zersetzung des Jodkaliums bei Gegenwart freier Säure machte bei Gelegenheit ähnlicher Untersuchungen Baumert aufmerksam, als er die Versuche von Andrews über das Ozon gegenüber den eigenen besprach.

Da nun das Jodkalium unter der Wirkung jeder Säure sich allmählich zersetzt, so liegt in der Säure ein Moment, welches die Zersetzung des Jodkaliums mit anderen Stoffen, die an sich nicht zersetzend wirken, einleiten kann, und so wirkt der Zusatz von Säure zu der Mischung von Jodkaliumlösung und HO_2. Das Princip der Reaction ist ein anderes, als bei Einleitung derselben mit Eisenvitriol: letzterer wirkt an sich auf das HO_2 zersetzend und leitet so auch die des Jodkaliums durch HO_2 ein; die Säure dagegen wirkt keineswegs an sich zersetzend auf das HO_2, wohl aber lockert sie an und für sich den Zusammenhang im Jodkalium und leitet von dieser Seite her die Reaction ein. Je schwächer die Säure ist und je weniger concentrirt, desto schwächer wirkt sie auch einleitend auf diese Reaction. Auf das

Wasserstoffsuperoxyd wirkt nun Säure sogar vor Zersetzung schützend ein: dieser Einfluss aber kann, so muss man schliessen, nicht zur Geltung kommen, wenn auf der andern Seite daneben sich der Säure das zur Zersetzung so sehr geneigte Jodkalium darbietet. Da aber der das HO_2 schützende Einfluss der Säure fortfährt, sich geltend zu machen, wenn erst nachher das Jodkalium hinzutritt, so muss dann die Säure, wenn sie nicht im Ueberschuss zugegen ist, in irgend einer Weise, wenn auch sehr schwach durch das HO_2 gebunden, beschäftigt sein, wie man denn auch annimmt, dass das Wasserstoffsuperoxyd mit einer grossen Anzahl von Säuren Verbindungen eingeht. In dieser Beziehung ist auch bemerkenswerth, dass so wie die Kohlensäure keine solche Verbindung mit HO_2 bildet, so dieselbe auch vor dem Hinzufügen des Jodkaliums in der HO_2-Lösung enthalten sein kann, ohne die Reaction zu hindern; die Kohlensäure selbst ist im Stande, die Zersetzung des Jodkaliums und des Wasserstoffsuperoxyds einzuleiten.

Kehren wir jetzt zu Schönbein's Versuche, betreffend den hemmenden Einfluss der Säure für die Zersetzung mittelst Eisenoxydulsalz zurück, so ist das Ergebniss desselben im Anschluss an das eben Mitgetheilte durchaus nicht unerwartet und bildet durchaus keinen Widerspruch dazu, dass dieselbe Säure für sich allein im Stande ist, die Zersetzung einzuleiten, vorausgesetzt, dass ihr nicht Gelegenheit gegeben werde, vorher mit dem HO_2 in Verbindung zu treten.

Die Zersetzung des Jodkaliums mit Wasserstoffsuperoxyd durch Säurezusatz ist keineswegs eine empfindlichere Reaction, als die Reaction mit Eisenvitriol, bei Benutzung schwächerer Säuren ist sie sogar unempfindlicher, und unter gewissen Umständen kann sie ausbleiben, worauf ich unten zurückkomme. Abgesehen hiervon, könnte man für die Reaction mit Säure den Vorzug vor der andern geltend machen, dass man nicht so in Gefahr ist, durch einen zu grossen Zusatz die Reaction zu vernichten. Das Wichtigste aber ist, dass die Reaction mit Eisenvitriol stets zweifellos Wasserstoffsuperoxyd anzeigt, während auf dessen Gegenwart aus der Reaction mit Säure erst dann geschlossen werden könnte,

wenn vollkommen sicher die Gegenwart einiger anderer Substanzen, namentlich von Jodsäure und von salpetrigsauren Salzen ausgeschlossen wäre. Da das Jodkalium so oft kleine Mengen von Jodsäure enthält, so wird man die Reaction mit Säure nicht anwenden zur Prüfung auf HO_2, weil die andere Reaction dagegen so zuverlässig selbst ohne Controlversuche ist. Auf der andern Seite ist nun aber auch hervorzuheben, dass, weil Wasserstoffsuperoxyd mit Jodkalium durch verdünnte Säure zersetzt wird, auch überall da, wo auf Säurezusatz sofortige Zersetzung des Jodkaliums eintritt, Rücksicht auf etwaiges Wasserstoffsuperoxyd genommen werden muss, wenigstens da, wo seine Gegenwart nicht von vorn herein unmöglich ist. Diese Bemerkung wird in einem spätern Abschnitt der Untersuchung Anwendung finden.

Schönbein[1]) hat entdeckt, dass beim Zerreiben des Welsendorfer Flussspathes Antozon zum Vorschein kommt, welches, wenn das Zerreiben unter Wasser vorgenommen wird, Wasserstoffsuperoxyd bildet. Ich habe die Versuche Schönbein's wiederholt und dessen Angaben vollkommen bestätigt gefunden. Das Material für meine Untersuchungen verdanke ich der Güte theils des Herrn Obermedicinalrath Wöhler, theils des Herrn Professor von Kobell in München. Was zunächst den eigenthümlichen Geruch betrifft, welcher sich beim Reiben des Spathes entwickelt, so finde ich Schönbein's Angabe bestätigt, dass derselbe zwar erinnert an den Geruch des Ozons, jedoch viel mehr Aehnlichkeit hat mit dem Geruch, welcher sich beim Eintragen des gepulverten Bariumsuperoxyds in das erste Hydrat der Schwefelsäure entwickelt und namentlich auch, wie dieser, Würgen und Zusammenschnüren im Rachen erregt.

Verreibt man im Porcellanmörser rasch ein nicht zu kleines Stück des beim Reiben intensiv riechenden Spathes unter so viel Wasser, dass das Mineralpulver davon eben bedeckt wird, so verhält sich das abfiltrirte, vollkommen klare und farblose, meistens neutrale Wasser im Wesent-

[1]) Ueber das Vorkommen des freien positiv-activen Sauerstoffs in dem Welsendorfer Flussspath. Baseler Verhandl. III. 2. p. 165.

lichen wie eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Indem ich bezüglich einer Reihe von Reactionen auf Schönbein's Angaben verweise, liegt mir nur daran, hier das Verhalten zu der verdünnten Jodkaliumlösung genauer zu erörtern.

Wie bereits Schönbein angab, ist das Verhalten des in Rede stehenden Wassers beim Vermischen mit Jodkaliumlösung verschieden, je nachdem man dasselbe nach sehr kurz dauerndem Verreiben des Spathes abfiltrirt oder man dasselbe längere Zeit mit dem Spath verrieben hat. Im ersten Falle nämlich findet momentan beim Zusammenbringen des Wassers mit der Jodkaliumlösung eine verhältnissmässig schwache Jodausscheidung statt, im andern Falle bleibt die Mischung wenigstens für 1 Minute ungefähr farblos, unzersetzt; Zusatz von sehr wenig Eisenvitriollösung bewirkt sofort starke Jodausscheidung, und auch dann, wenn, wie im erstgedachten Falle, Zersetzung schon sofort beim Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten stattfand, ist deutlich zu bemerken, dass auf Zusatz von Eisenvitriol die Jodausscheidung augenblicklich bedeutend stärker wird. Schönbein erklärte die genannte Erscheinung durch die Annahme, dass zuerst das beim Verreiben des Spathes sich entwickelnde Antozon im Wasser noch zum Theil einfach aufgelöst ist und erst nach und nach sich vollständig mit dem Wasser verbindet, das freie Antozon aber ohne weitere disponirende Ursache das Jodkalium zersetze, wozu das in Verbindung mit dem Wasser getretene Antozon der Mitwirkung des Eisenvitriols bedürfe. Diese Annahme, dass unter Umständen das Wasser noch freies Antozon enthalte, ist ohne Zweifel richtig: lässt man das Wasser, welches für sich allein sofort zersetzend auf Jodkalium wirkt, längere Zeit stehen, so büsst es diese Eigenschaft nach und nach ein, und man kann, wie ich fand, dem Wasser jene Eigenschaft fast augenblicklich dadurch nehmen, dass man es einige Male aufkocht. Dieses kurze Aufkochen zerstört nicht das gebildete Wasserstoffsuperoxyd, vertreibt aber das nur absorbirte Antozon, und man kann während des Kochens von solchem Wasser, welches vorher sofort das Jodkalium für sich allein zersetzte,

einen schwachen Geruch wahrnehmen, der dem beim Reiben des Flussspathes sich entwickelnden vollkommen gleicht: hat dieser Geruch aufgehört, so besitzt auch das wieder völlig abgekühlte Wasser nicht mehr die Eigenschaft, für sich allein sofort Jod aus dem Jodkalium auszuscheiden.

Von diesem eben besprochenen Verhalten wohl zu unterscheiden ist es, dass, wie ich finde, das Spathwasser, wenn es überhaupt Wasserstoffsuperoxyd enthält, stets die Zersetzung des Jodkaliums im Laufe längerer Zeit, wenigstens 5—10 Minuten, für sich allein, ohne absichtlichen Zusatz einer disponirenden Ursache bewirkt. Dies ist auf den ersten Blick sehr auffallend, weil andere reine Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd gleicher Concentration niemals, wenigstens nicht im Laufe von Stunden, sich mit dem Jodkalium zersetzen, wie ich mich durch oft wiederholte Controlversuche überzeugt habe. Verschafft man sich eine reine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und verdünnt dieselbe so weit, dass eine bestimmte Menge derselben auf Zusatz eines Tropfens Eisenvitriollösung eben so viel Jod aus einer bestimmten Jodkaliumlösung ausscheidet, wie die gleiche Menge des Spathwassers aus eben so viel derselben Jodkaliumlösung ebenfalls auf Zusatz eines Tropfens Eisenvitriollösung sofort ausscheidet, und vergleicht man dann zwei solche Mischungen, denen kein Eisenvitriol zugesetzt wird, so zeigt sich regelmässig, dass in der Probe mit Spathwasser nach einigen Minuten Zersetzung beginnt, die langsam fortschreitet, während in der Probe mit reinem HO_2 keine Spur von Jodausscheidung stattfindet. Vergleicht man ferner zwei gleiche Proben einer Mischung von Spathwasser und Jodkaliumlösung, in deren einer man die Zersetzung sich selbst überlässt, in deren anderer man dieselbe durch einen Tropfen Eisenvitriollösung momentan bewirkt hat, so findet sich, dass in beiden Proben schliesslich gleich viel Jod ausgeschieden ist, dass in der einen Probe sich qualitativ und quantitativ ganz dasselbe im Laufe einiger Zeit ereignet, was in der andern Probe mit einem Schlage erfolgt. Bei Anstellung dieses Versuchs muss man darauf achten, dass nicht zu viel Eisenvitriol zugesetzt wird, nicht nur, damit die Reaction

überhaupt eintritt, sondern auch damit nicht zu rasch und zu energisch das oben erörterte nachträgliche Verschwinden des freien Jods stattfindet, was die Vergleichbarkeit der beiden Proben hindern würde. Schönbein hat wenigstens andeutungsweise, wie es scheint, das genannte Verhalten des Spathwassers auch beobachtet, denn er giebt an, dasselbe bläue für sich allein den verdünnten Jodkaliumkleister nicht oder nur äusserst schwach: wahrscheinlich ist es ihm entgangen, dass nach und nach die Bläuung eben so stark wird, wie bei Zusatz von Eisenvitriol, weil er nicht lange genug abwartete. Ich muss, wie schon bemerkt, mit Bestimmtheit darauf bestehen, dass diese langsam, im Laufe von Minuten stattfindende Wirkung des Spathwassers ganz verschieden ist von der oben erörterten unter bestimmten Bedingungen sofort eintretenden; letztere ist immer sofort beendigt und ist immer nur ein Theil der Totalwirkung, zu welcher das betreffende Wasser überhaupt fähig ist, sie ist sofort durch Aufkochen zu serstören, während jene langsam fortschreitende Wirkung immer stattfindet, so lange das Wasser überhaupt noch Wasserstoffsuperoxyd enthält, und erst verschwunden ist, wenn man z. B. durch starkes Eindampfen oder durch Schütteln mit Bleisuperoxyd das Wasserstoffsuperoxyd vollständig zerstört hat.

Da ich mich nun überzeugt hatte, dass reine Wasserstoffsuperoxydlösung, selbst bei viel stärkerer Concentration, die Jodkaliumlösung für sich allein nicht zersetzt, sondern dazu der Mitwirkung einer entweder gegen das Jodkalium (Säure) oder einer gegen das Wasserstoffsuperoxyd (Eisenoxydulsalz) gerichteten disponirenden Ursache bedarf, so kam ich auf die Vermuthung, es möchte in dem Wasser, worin der Flussspath verrieben, neben dem Wasserstoffsuperoxyd zugleich eine derartige disponirende Ursache enthalten sein. Diese Vermuthung hat sich bestätigt. Wenn man das frisch bereitete Spathwasser zur Trockne verdampft, wobei das Wasserstoffsuperoxyd zerstört wird, und den sehr geringen Rückstand wieder in wenig Wasser löst, so wirkt diese Lösung als zur Zersetzung disponirende Ursache auf

die Mischung von reiner Wasserstoffsuperoxyd- und Jodkaliumlösung, also ähnlich dem Eisenvitriol, jedoch leitet sie auch nur, wie ursprünglich in dem Spathwasser, allmählich die Zersetzung ein. Da das Wasserstoffsuperoxyd auch schon zerstört zu sein pflegt, ehe es noch zur völligen Trockne verdampft ist, so kann man auch die dann noch vorhandene concentrirte Lösung des Rückstandes benutzen. Da aber die auf diese Weise vom Wasserstoffsuperoxyd des Spathwassers isolirte disponirende Ursache nicht mehr so kräftig zu wirken pflegt, wie in der ursprünglichen Lösung, so ist wahrscheinlich, dass sie beim Eindampfen selbst zum Theil zerstört wird. Dies kann möglicherweise darauf beruhen, dass sie in der Wärme in stärkere Wechselwirkung mit dem anfänglich noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyd tritt, mit welcher Vermuthung zugleich die verbunden sein würde, dass jene unbekannte disponirende Ursache nicht wie die Säure gegen das Jodkalium gerichtet ist und dadurch die Zersetzung desselben mit HO_2 einleitet, sondern, wie der Eisenvitriol, gegen das Wasserstoffsuperoxyd. Diese Vermuthung hege ich in der That, und zwar deshalb, weil ich fand, dass das in dem Spathwasser enthaltene Wasserstoffsuperoxyd beim tagelangen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur rascher verschwindet, als das in reinem Wasser mit gleicher Concentration gelöste, und weil die Lösung jenes Rückstandes, der die disponirende Ursache enthält, für sich allein durchaus nicht zersetzend auf das Jodkalium wirkt, so wie dies auch der Eisenvitriol nicht thut. Durch Schütteln des Spathwassers mit überschüssigem Eisenvitriol lässt sich beiläufig das darin enthaltene Wasserstoffsuperoxyd in kurzer Zeit zerstören.

Näheres habe ich über die Natur jener in dem Flussspath enthaltenen disponirenden Ursache nicht ermitteln können. Wenn es wahrscheinlich ist, dass dieselbe in der Weise wirkt, wie der Eisenvitriol, so muss es wohl eine Substanz sein, die sich auf Kosten des Wasserstoffsuperoxyds langsam oxydirt, und es ist offenbar gar nicht unwahrscheinlich, dass es noch andere Körper giebt, welche sich gegen HO_2 ähnlich den Eisenoxydulsalzen verhalten.

Da nur so sehr kleine Mengen des Eisenvitriols nöthig sind, um die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkalium einzuleiten, so wird möglicherweise auch die in dem Flussspath enthaltene disponirende Ursache in sehr geringer Menge schon wirksam sein können. Dass die durch diese eingeleitete Zersetzung so allmählich beginnt und fortschreitet, würde an sich nicht eben die Möglichkeit ausschliessen, dass die disponirende Ursache auch hier ein Eisenoxydulsalz wäre, denn, wenn zu einer Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium äusserst wenig Eisenvitriol zugefügt wird, so tritt die Reaction auch nicht sofort ein, sondern erst nach und nach. Ich habe aber in dem Wasser, worin Spath verrieben wurde, kein Eisen entdecken können und vermuthe daher, dass eine andere Substanz in sehr geringer Menge darin enthalten ist, die sich ähnlich den Eisenoxydulsalzen gegen HO_2 verhält. — Wenn man grössere Brocken des Welsendorfer Spathes partienweise untersucht, so findet man grosse Differenzen im Gehalt an Antozon resp. an beim Verreiben entstehendem Wasserstoffsuperoxyd, und ebenso finden sich auch Differenzen im Gehalt an jenem Körper, der die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkalium einleitet: die Differenzen im Gehalt an diesem Körper treffen nicht gerade immer zusammen mit entsprechenden Differenzen an Antozongehalt; deshalb ist es auch möglich, dass Schönbein zufällig solche Stücke des Spathes untersuchte, in welchen Wenig oder Nichts von jenem die Zersetzung einleitenden Körper enthalten war.

Was das Verhalten des mit Jodkalium vermischten Spathwassers beim Zusatz von wenig verdünnter Säure betrifft, so wirkt derselbe nur wenig, zuweilen kaum beschleunigend auf die schon an sich langsam erfolgende Zersetzung; dies entspricht dem Verhalten der mit sehr wenig Eisenvitriol versetzten Mischung von reinem Wasserstoffsuperoxyd mit Jodkalium, in welcher ein geringer Säurezusatz auch kaum Beschleunigung der Zersetzung bewirkt, wenn nämlich die Eisenvitriolmenge so klein war, dass nicht sofort die Zersetzung stattfand. Ich vermuthe, dass in diesem Falle die Säure Veranlassung ist zu stärkerer Oxydation des Eisen-

oxyduls, sofern sich bei Gegenwart freier Säure lösliches Oxydsalz bilden kann, und dass so unter Umständen der Zusatz von Säure neben Eisenvitriol sogar das Jodkalium theilweise vor Zersetzung zu schützen vermag. Analog würde dann das Verhalten der mit wenig Säure versetzten Mischung von Spathwasser und Jodkaliumlösung zu deuten sein.

Vermuthungen darüber, wie das Antozon in dem Welsendorfer Flussspath enthalten ist, oder wie es beim Reiben desselben entsteht, wage ich nicht vorzubringen. Die Erscheinung ist sehr räthselhaft. Ich habe verschiedene andere Flussspathe untersucht, auch einige andere Mineralien, die beim Reiben einen eigenthümlichen Geruch entwickeln, sie zeigten aber keine Spur von dem charakteristischen Verhalten des Welsendorfer Spathes. Ich fand in Angaben früherer Zeit neben dem Welsendorfer Spath als gleichfalls mit der Eigenschaft begabt, einen besondern Geruch zu entwickeln, derben Flussspath von Ivikaet in Grönland aufgeführt: durch die gütige Vermittlung des Herrn Professor Eschricht erhielt ich aus Kopenhagen (zwar nur äusserst kleine) Proben des Grönländischen Minerals, indessen es war aus diesen Proben keine Spur von Antozon zu entwickeln.

Zu den sogenannten Antozoniden, deren Typus das Wasserstoffsuperoxyd ist, gehört unter Anderm auch das Sauerstoff-haltige Terpentinöl. Das Verhalten desselben zu gewissen oxydirbaren Körpern, so wie zu Ozoniden ist durch Schönbein's Untersuchungen hinlänglich bekannt, und es sollen hier nur einige Beobachtungen mitgetheilt werden, welche zu dem über das Wasserstoffsuperoxyd Beigebrachten in Beziehung stehen.

Wird verdünnte Jodkaliumlösung mit einigen Tropfen des Sauerstoff-haltigen Terpentinöls vermischt, so erfolgt, namentlich wenn man nicht schüttelt, anfänglich keine Jodausscheidung, aber, wie auch Schönbein angab, stets beginnt dieselbe nach Verlauf kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem das Oel viel Sauerstoff oder wenig enthält oder je nachdem man mehr oder weniger Oel hinzugefügt hat.

Sobald man einen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung hinzufügt, erfolgt die noch nicht begonnene Zersetzung oder die schon stattfindende sofort mit einem Schlage vollständig. Da, wo die Zersetzung durch Eisenvitriol eingeleitet wurde, erfolgt später nach und nach wieder Bindung des freigewordenen Jods, die hier nicht etwa durch Bildung des Monojodhydrats des Terpentinöls bedingt ist, sondern, wie oben erörtert, durch die weitere Wirkung des Eisenoxydulsalzes. Das Verhalten des Terpentinöls zum Jodkalium ist also genau das gleiche, wie das des Wassers, worin Welsendorfer Flussspath verrieben ist, nachdem dasselbe kein freies Antozon mehr enthält (vergl. oben). Da sich nun gezeigt hatte, dass dieses Spathwasser deshalb für sich allein langsam zersetzend auf Jodkalium wirkt, weil es neben dem Wasserstoffsuperoxyd auch eine dessen Zersetzung einleitende Substanz enthält, so vermuthete ich, dass auch in dem Antozon-haltigen Terpentinöl eine solche disponirende Ursache enthalten sein möchte. Dass dem so ist, geht aus folgendem Versuche hervor. Ich nahm drei gleich grosse Proben einer wie gewöhnlich mit etwas Kleister versetzten Jodkaliumlösung, vermischte zwei dieser Proben mit gleichen Mengen reiner Wasserstoffsuperoxydlösung, die dritte mit eben so viel reinem Wasser. Darauf brachte ich zu der letzten, nur Jodkalium enthaltenden Lösung und zu einer der beiden anderen je 1 Tropfen Terpentinöl, die zweite HO_2-haltige Lösung blieb zur Controle sich selbst überlassen. Es trat nun zuerst die Jodausscheidung da ein, wo HO_2 und Terpentinöl zugegen waren, später erst trat da, wo allein eben so viel Terpentinöl zugegen war, auch Jodscheidung ein, und da, wo das Jodkalium allein mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt war, trat gar keine Zersetzung ein. Da also in diesem Versuch das HO_2 für sich allein gar keine Neigung hatte, das Jodkalium zu zersetzen, die zugefügte kleine Menge des Antozons im Terpentinöl für sich allein erst spät zur Wirkung kam, da aber, wo ausser dem im Terpentinöl enthaltenen Antozon noch das in dem Wasserstoffsuperoxyd enthaltene zugegen war, die Zersetzung alsbald eintrat, und nicht etwa das Wasserstoffsuperoxyd die Wirkung des Anto-

zons im Terpentinöl einleitet, so scheint mir der Schluss gerechtfertigt, dass in dem Tropfen Terpentinöl eine die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit dem Jodkalium einleitende Substanz enthalten war, und hieraus darf man weiter schliessen, dass diese disponirende Ursache es auch ist, welche die allmähliche Zersetzung des Jodkaliums durch das Antozon des Terpentinöls einleitet.

In dem Sauerstoff-freien Terpentinöl ist übrigens auch diese disponirende Ursache nicht enthalten, wahrscheinlich ist es also ein Product der Oxydation des Oels, welches bei der Aufnahme von Sauerstoff entsteht.

Was den Einfluss des Säurezusatzes zu der Mischung der Jodkaliumlösung mit Antozon-haltigem Terpentinöl betrifft, so ist derselbe gering oder gar nicht wahrnehmbar, wenn die Säure dem Terpentinöl vorher zugesetzt wurde, am ehesten tritt ein die Zersetzung beschleunigender Einfluss hervor, wenn das Terpentinöl der angesäuerten Jodkaliumlösung zugesetzt wird. Dies Verhalten des Antozonhaltigen Terpentinöls stimmt mit dem des Wasserstoffsuperoxyds überein, wie denn auch wahrscheinlich das Antozon in dem in Oxydation begriffenen Terpentinöl als Wasserstoffsuperoxyd enthalten ist (vergl. unten).

Ich kehre jetzt zu der Frage zurück, welche zunächst die Veranlassung war, das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu der verdünnten Jodkaliumlösung einer näheren Untersuchung zu unterziehen, zu der Frage nämlich, ob der Sauerstoff, den ich bisher Atmizon nannte, im Stande ist, das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren. Offenbar wird diese Frage am unzweideutigsten bejahend beantwortet werden, wenn es gelingt, dem elektrisirten Luftstrom zuerst das Ozon zu entziehen und dann mit Hülfe des übrig bleibenden Atmizons Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen. Dies gelingt in der That folgendermassen. Der elektrisirte Luftstrom wird zuerst durch eine ganz concentrirte alkalische Lösung von Pyrogallussäure geleitet und dann durch eine nicht zu grosse Wassermasse (20—30 CC). Das Ozon wird vollständig von der Pyrogallussäure absorbirt, das Atmizon nicht: wenn die Lösung der Pyrogallussäure concentrirt

genug ist, und über derselben bis zu der vorgelegten Wasserschicht die Leitung trocken ist, so bilden sich, wie aus früherem bekannt, keine oder nur schwache Nebel vor Eintritt des Luftstroms in das Wasser; über dem Wasser aber erscheinen starke Nebel, deren Auftreten also beweist, dass das Atmizon von der Pyrogallussäure nicht absorbirt wurde. Lässt man in dieser Weise den Atmizon-haltigen Luftstrom einige Stunden durch das Wasser gehen, so erweist sich dasselbe schliesslich als eine sehr verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd; das völlig neutrale Wasser wirkt für sich allein auf die zugesetzte verdünnte Jodkalium-Kleister-Lösung gar nicht; bewirkt aber sofort Jodausscheidung, sobald ein Tropfen sehr verdünnter, frisch bereiteter Eisenvitriollösung hinzugefügt wird.

Man kann aber mit Sicherheit auf das Gelingen dieses Versuches nur dann rechnen, wenn die beiden bekannten Bedingungen für grossen Ozon- und Atmizongehalt des elektrisirten Luftstroms, nämlich Trockenheit und starke Elektrisirung möglichst gut erfüllt sind. Zeigen sich über dem Wasser keine starken Nebel, so deutet dies auf einen aus dieser oder jener Ursache geringen Atmizongehalt des Luftstroms, und dann ist die Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd so gering, dass man selbst nach vielen Stunden dasselbe nur schwer auffinden kann. Aber auch wenn der Luftstrom viel Atmizon enthält, muss man den Versuch nicht zu kurze Zeit dauern lassen, die Wirkung auf das Wasser ist nur schwach, und je länger man unter gleichbleibenden günstigen Bedingungen das Wasser der Einwirkung des Atmizons aussetzt, desto leichter gelingt es, mit Hülfe von Eisenvitriol das Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen. Da man aber, wie bemerkt, keine grosse Wassermengen vorlegen darf, damit die Lösung nicht zu verdünnt wird, man also auch nicht viel Material zur Anstellung der Proben gewinnt, so ist es, um fehlerhafte Proben möglichst vermeiden zu können, empfehlenswerth, den geringen Eisenvitriol-Zusatz zuerst der Jodkaliumlösung hinzuzufügen, und erst dann die auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfende Flüssigkeit zuzusetzen, wenn man glaubt, oder besser bei Parallelver-

suchen mit bekannten HO_2-Lösungen sich überzeugt hat, dass der Eisenvitriolzusatz das richtige Mass nicht überschritten hat. Denn bei diesem Versuch, bei welchem es sich immer nur um sehr geringe Mengen von HO_2 handelt, kann ausserordentlich leicht die Probe mislingen in Folge eines zu grossen Eisenvitriolzusatzes.

Bei der Anstellung des Versuches in der angegebenen Weise hat man gewöhnlich mit einer technischen Schwierigkeit zu kämpfen: die von dem Ozon oxydirt werdende alkalische Pyrogallussäure schäumt leicht sehr stark, und man muss daher, um das Uebergehen des Schaums in das Wasser zu vermeiden, passende Vorlagen zwischen der Pyrogallussäure und dem Wasser anbringen, in welchen der mitgerissene Schaum zurückbleibt. Diese Vorlagen aber dürfen, so wie überhaupt die ganze Leitung bis zu der Wasservorlage keine Feuchtigkeit enthalten, so dass das Atmizon aus der ganz concentrirten Lösung der Pyrogallussäure hervorkommend nicht eher mit Wasser in Berührung kommt, als da, wo man die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds beabsichtigt: der Grund für diese Vorsicht wird sich sogleich ergeben.

Da über dem Wasser, in welchem das Atmizon Wasserstoffsuperoxyd bildet, immer noch starke Nebel zum Vorschein kommen, also hier immer noch Atmizon vorhanden ist, so liegt es nahe, das Atmizon mehre hintereinander gelegene Wasservorlagen durchsetzen zu lassen, um zu sehen, ob sich in allen Wasserstoffsuperoxyd bildet. Derartige Versuche ergeben nun, dass zwar zuweilen bei sehr grossem Atmizongehalt des Luft- oder Sauerstoffstroms und bei sehr lange forsgesetztem Versuch Spuren von Wasserstoffsuperoxyd auch in einer zweiten Wasservorlage angetroffen werden, dass diese dann aber immer sehr viel geringer sind, als die in der ersten Wasservorlage sich findenden Mengen. In den meisten Fällen trifft man in der zweiten und in den etwa noch folgenden Wasservorlagen kein Wasserstoffsuperoxyd mehr an. Dabei sind die Nebel in allen Wasservorlagen noch so mächtig, dass die auf dem Wege allerdings stattfindende Abnahme des Atmizongehalts des Gasstroms

keineswegs der grossen Differenz bezüglich des Auftretens des Wasserstoffsuperoxyds in den einzelnen Vorlagen entspricht. Wasserstoffsuperoxyd wird wesentlich nur in der ersten Wasservorlage gebildet, Atmizonnebel erscheinen noch mächtig in einer grossen Reihe darauf folgender Wasservorlagen. Mit dieser Thatsache steht es in innigem Zusammenhange, dass, wenn man zur Desozonisation des elektrisirten Luftstroms eine verdünnte Lösung von Pyrogallussäure vorlegt, so dass über dieser schon die Nebel in voller Mächtigkeit sich bilden, dann in der ersten Wasservorlage entweder gar kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, oder doch bedeutend weniger als sonst: es verhält sich dann diese erste Wasservorlage so, wie im ersten Falle die zweite sich verhielt.

Es ist besonders auch mit Rücksicht auf einige später erst mitzutheilende Versuche mehr als wahrscheinlich, dass in der zur Desozonisation angewendeten Lösung von Pyrogallussäure Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, und zwar mehr, als in der ersten Wasservorlage entsteht: ich habe es indessen nicht unternommen, in dieser nach der Zersetzung durch Ozon bei Gegenwart von freiem Kali wohl sehr zusammengesetzten Flüssigkeit nach Wasserstoffsuperoxyd zu suchen, zumal die Nothwendigkeit dazu aus später erhellenden Gründen gar nicht vorlag.

Die Thatsache, dass in dem Wasser, durch welches der elektrisirte desozonisirte Sauerstoff- oder Luftstrom geleitet wurde, der ausser dem Atmizon Nichts enthält, was ihn von gewöhnlichem Sauerstoff oder gewöhnlicher Luft unterscheidet, Wasserstoffsuperoxyd enthält, genügt zum Beweise, dass das Atmizon das Wasser zu oxydiren vermag. Offenbar nun ist diese Wirkung auf das tropfbar flüssige Wasser eine Aeusserung derselben zwischen Wasser und Atmizon bestehenden Anziehung, vermöge welcher das Atmizon Wasserdampf zu Nebel zusammenzieht. Wenn sich Wasser und Atmizon zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigen, so ist das eine innigere Vereinigung, als die des Atmizons mit Wasserdampf zu Nebel; ersteres ist eine chemische Verbindung, der Nebel ist keine solche, sondern nur eine

gewissermassen auf der Oberfläche des Atmizons stattfindende Verdichtung des Wassers, wie ja solche Anziehungen und Verdichtungen eines Körpers auf der Oberfläche eines andern als Uebergänge zu wahrer chemischer Verbindung zwischen zwei Körpern mehrfach vorkommen. Wenn das Atmizon Wasserstoffsuperoxyd bildet, so kann man sagen, das Atmizon ist in das flüssige Aggregat des Wassers aufgenommen; wenn das Atmizon mit Wasserdampf Nebel bildet, so ist das die Umkehr jenes Verhältnisses, das Wasser ist dann in das gasförmige Aggregat des Atmizons aufgenommen in eigenthümlicher Anordnung, worauf ich unten eingehen werde.

Man muss nun fragen, wovon es abhängig ist, ob entweder beim Zusammentreffen von Wasser und Atmizon Wasserstoffsuperoxyd entsteht, oder Nebel. Hierauf lässt sich hinreichend sichere Auskunft geben. Wasserstoffsuperoxyd existirt nicht im gasförmigen Zustande; sobald man versucht, es durch Erwärmen auszudehnen, so zersetzt es sich. Man darf also wohl schliessen, dass da, wo Atmizon und Wassergas in Berührung kommen, auch kein Wasserstoffsuperoxyd entstehen kann: es entsteht dafür der Nebel. Aber dies kann nicht das einzige Moment sein, welches die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Atmizon ausschliesst; denn in den obigen Versuchen wird Atmizon durch eine Reihe von Wasservorlagen geleitet, und nur in der ersten derselben finden sich merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd; ein grosser Theil des Atmizons erscheint in dieser Vorlage im Nebel mit dem Wasser, und in den folgenden Vorlagen bildet das Atmizon nur Nebel, kein Wasserstoffsuperoxyd, obwohl es in jeder mit tropfbar flüssigem Wasser in Berührung kommt. Diese Thatsache erklärt sich nun sofort, sobald man das über das Verhalten des Atmizons bereits Bekannte berücksichtigt.

Da Wasserstoffsuperoxyd eine chemische Verbindung ist, der Atmizonnebel aber nicht, sondern nur in einer Heranziehung des Wasserdampfs bis auf eine gewisse Dichtigkeit besteht, so darf man behaupten, dass zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd eine energischere Anziehung

zwischen Wasser und Atmizon erforderlich ist, als zur Bildung eines Nebels nöthig ist. Ich werde unten auch näher erörtern, dass der Atmizonnebel in der Beziehung verschieden sein kann, dass in dem einen Falle das Wasser dichter zusammengezogen ist, in dem andern Falle weniger dicht. Es ist nicht meine Meinung, dass, wenn das Atmizon Nebel bildet, immer die Anziehung zum Wasser geringer sei, als dann, wenn Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, sondern ich will nur das hervorheben, dass, um einen Nebel zu bilden, nicht so energische Anziehung erforderlich ist, als zur Bildung des Wasserstoffsuperoxyds. Letzteres ist ein Vorgang, bei dem ein ganz bestimmtes Mass von gegenseitiger Anziehung erforderlich ist, während die Nebelbildung mit grösserer oder geringerer Energie stattfinden kann und es darnach nur ein entweder dichterer, homogenerer, schärfer begränzter, beständigerer oder ein mehr diffuser und unbeständigerer Nebel sein wird. Nun ist es aus dem früher Mitgetheilten bekannt, dass das Atmizon in Berührung mit Wasser in der That nach und nach seine Anziehung zum Wasser einbüsst, dass es einen zusammengezogenen Nebel allmählich wieder fallen lässt, dass es in einem gewissen Zustande, bei einer gewissen Intensität der Anziehung zum Wasser concentrirten Salzlösungen, officineller Salpetersäure Wasser entziehen kann und nach einer Weile dies nicht mehr vermag, sondern im Gegentheil diesen Flüssigkeiten Wasser abgeben muss. Aber es ist weiter auch bekannt, dass trotz dieses Abklingens des Atmizons, wie ich es nannte, dennoch lange Zeit, $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde, Nebel gebildet werden können, die nur nach und nach schwächer werden und dann zum Entstehen im Uebrigen immer günstigere Bedingungen erfordern. Dass also das Atmizon bei diesem Abklingen auch die Fähigkeit verliert, sich mit dem tropfbar flüssigen Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zu verbinden, wozu eben jedenfalls ein höherer Grad von Wasseranziehung erforderlich ist, als zur Nebelbildung, ist vollkommen verständlich, ebenso, dass diese Fähigkeit zur Wasserstoffsuperoxydbildung zuerst während des allmählichen Abklingens verloren geht.

So hängt denn also die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Atmizon von zwei Momenten ab, erstens von der Beschaffenheit des Atmizons in Bezug auf sein allmähliches Abklingen, zweitens davon, ob das noch mit hinreichender Anziehung zum Wasser begabte Atmizon mit tropfbar flüssigem Wasser in Berührung kommt, worin Wasserstoffsuperoxyd sich bilden kann, oder mit Wasserdampf, mit welchem das Atmizon nur Nebel bildet.

Bemerkenswerth ist, dass wenn das Atmizon in chemische Verbindung mit Wasser tritt, es seine Eigenschaften in der Verbindung beibehält, während es in Berührung mit Wasserdampf oder mit dem zusammengezogenen Nebel seine Eigenschaften als Atmizon nach und nach verliert, was später näher zu erörtern sein wird.

Die Ergebnisse obiger Versuche sind somit durchaus verständlich. In Berührung mit der geringen, zur Nebelbildung nicht ausreichenden Menge Wasserdampf über der desozonisirenden concentrirten Lösung von Pyrogallussäure klingt das Atmizon noch nicht so weit ab, dass nicht noch geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden in dem darauf passirten Wasser; fortan aber ist das Atmizon schon so weit vorgeschritten in dem Abklingen, dass es nur noch im Stande ist, Nebel zu bilden. Wird das Atmizon schon über der desozonisirenden Lösung, wenn dieselbe verdünnt ist, mit Wasserdampf gesättigt, so ist es schon in der ersten Wasservorlage nicht mehr im Stande, das Wasser in merklicher Menge zu oxydiren.

Völlig trocken, im ursprünglichen Zustande lässt sich das durch Elektrisiren des Sauerstoffs dargestellte Atmizon für sich allein nicht zur Wirkung auf reines Wasser bringen, wenn es nämlich, wie bisher, vom Ozon zuerst getrennt werden soll; man erhält immer ein schon im Abklingen begriffenes Atmizon zur Untersuchung. Dass sich dessen ursprünglicher Zustand durch nachträgliches Trocknen nicht restituiren lässt, bedarf kaum der Erwähnung. Man könnte aber vielleicht daran denken wollen, wenn zunächst doch einmal der elektrisirte Gasstrom zuerst desozonisirt werden soll, dieses nicht durch Lösungen leicht oxydirbarer Sub-

stanzen, sondern durch die trockne Substanz vorzunehmen, in der Absicht, das Atmizon vor unbeabsichtigter Berührung mit Wasser und damit vor dem sonst unvermeidlichen Abklingen zu schützen, bis dasselbe mit dem Wasser in Berührung kommt, welches oxydirt werden soll. Aber es lässt sich auf diese Weise nicht helfen; denn auf absolut trockne Körper wirkt das Ozon nicht ein, wie das schon durch die Untersuchungen von Frémy und Becquerel[1]) bekannt ist, und wenn die das Ozon absorbirenden Substanzen so feucht sind, dass das Ozon vollständig aus dem Gasstrom entfernt wird, so sind die Bedingungen begreiflicherweise auch in Bezug auf das Atmizon nicht merklich verschieden von denen, wie sie bei Desozonisation mittelst ganz concentrirter Lösungen stattfinden.

Wenn sich zwischen der desozonisirenden concentrirten Lösung der Pyrogallussäure und der Wasserschicht, in welcher man die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd erwartet, unbeabsichtigter Weise Wasser vorfindet, so kann das den Versuch vereiteln, wie ich ein Mal in sehr evidenter Weise beobachtete. Wegen des Schäumens der Pyrogallussäure war hinter diese zunächst ein mehrfach gebogenes, stellenweise blasenförmig erweitertes Zwischenstück von Glas eingeschaltet. Nach den obwaltenden Versuchsbedingungen durfte ich in der darauf folgenden Wasservorlage merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd erwarten, und ich war sehr erstaunt, eine nur sehr schwache Reaction mit diesem Wasser zu erhalten. Bei näherer Betrachtung wurden in einer der blasenförmigen Erweiterungen jenes Zwischenstücks Wassertröpfchen bemerkt, die vorher übersehen waren, und die sich wohl deshalb trotz des Luftstroms längere Zeit halten konnten, weil der zwar auch nicht trockne Strom mitten durch die blasenförmige Erweiterung gehen musste und die Wand derselben nicht direct berührte. Als diese Blase, in welche kein Schaum hineingelangt war, herausgeschnitten und etwas Jodkaliumkleister hineingebracht war, färbte sich derselbe auf Zusatz eines Tropfens ver-

[1]) Comptes rendues hebd. 1859. p. 399.

dünnter Eisenvitriollösung sofort tief blau. Hier also war eine verhältnissmässig concentrirte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd entstanden, wo das Atmizon zuerst mit dem reinen Wasser in Berührung gekommen war, und dafür war nur so wenig Wasserstoffsuperoxyd da, wo es erwartet war.

Wenn, wie selbstverständlich, das Uebertreten von Schaum aus der Pyrogallussäure vermieden ist, so enthält das darauf folgende Wasser ausser dem Wasserstoffsuperoxyd Nichts; dampft man es ein, so verliert es seine oxydirende Eigenschaft; ich hebe besonders auch hervor, dass ich weder Ammoniak noch eine Oxydationsstufe des Stickstoffs in dem Wasser habe auffinden können. Der Versuch liefert bei Anwendung eines elektrisirten Luftstroms und bei Anwendung eines Stromes von reinem Sauerstoff das gleiche Resultat.

Dass Pyrogallussäure zur Desozonisation benutzt wird, hat keinen besondern Einfluss auf das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd in dem vorgelegten Wasser, denn dasselbe bildet sich auch, wenn man eine andere Substanz zur Desozonisation des Luftstroms benutzt.

Bevor ich aber meine betreffenden Untersuchungen darüber mittheile, will ich hervorheben, dass die eben erörterten Versuche in doppelter Hinsicht Gleichheit des chemischen Verhaltens des Antozons und des Atmizons festgestellt haben: für's Erste hinsichtlich der Oxydation des Wassers zu Wassertoffsuperoxyd; und zweitens hinsichtlich des Verhaltens zu der alkalischen Pyrogallussäure. Schönbein[1]) hat nämlich gezeigt, dass weder der neutrale, atmosphärische Sauerstoff, noch das Antozon die, sei es reine oder alkalische, Lösung der Pyrogallussäure oxydiren, sondern dass dies stets nur das Ozon bewerkstelligt, und dass, wenn neutraler Sauerstoff scheinbar diese Oxydation bewirkt, die Bildung von Ozon und Antozon vorausgeht, letzteres aber Wasserstoffsuperoxyd bildet. Auf dieser Indifferenz des Verhaltens des Atmizons zur Pyrogallussäure

[1]) Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zur Brenzgallussäure. — Baseler Verhandl. II, 4. p. 377.

beruhet in meinen Versuchen die Isolirung des Atmizons vom Ozon. — Man könnte, wie schon bemerkt, erwarten, in der Lösung der Pyrogallussäure in meinen Versuchen mehr Wasserstoffsuperoxyd zu finden, als in dem darauf folgenden Wasser: ich habe darauf nicht untersucht, weil das positive Ergebniss einer solchen Prüfung von keinem grossen Belang für meine Untersuchung gewesen sein würde, zumal nach Schönbein's Untersuchungen sich Wasserstoffsuperoxyd schon dann in der alkalischen Pyrogallussäurelösung bildet, wenn atmosphärischer Sauerstoff auf dieselbe wirkt, solcher aber ist ja in dem elektrisirten Gasstrom stets in grosser Menge vorhanden (bei der kurzen Zeit, während welcher der Strom mit der Pyrogallussäure in Berührung ist, tritt nur ein kleiner Theil des gewöhnlichen Sauerstoffs mit der Lösung in Wechselwirkung). Man könnte hieran nun auch den Verdacht knüpfen, es stehe die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds in dem Wasser hinter der Pyrogallussäure gar nicht in Beziehung zu dem Atmizon, sondern rühre nur davon her, dass nach Schönbein die Gelegenheit zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd gegeben ist, wenn neutraler Sauerstoff auf die Pyrogallussäure wirkt. Dieser Verdacht ist aber unbegründet, denn wenn ein nicht elektrisirter Luftstrom durch die alkalische Lösung der Pyrogallussäure und dann durch Wasser geleitet wurde, so bildete sich keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd in dem Wasser. —

Für das Studium der Nebel und Nebelbildung durch das Atmizon habe ich oben empfohlen die concentrirte Jodkaliumlösung zur Desozonisation des Luftstroms anzuwenden; sie ist in der That für jene Versuche weit bequemer zu gebrauchen, als die Pyrogallussäure. Aber für die Untersuchung der übrigen Wirkungen des Atmizons im desozonisirten Luftstrom habe ich absichtlich die Benutzung der Pyrogallussäure vorangestellt, weil die Benutzung der Jodkaliumlösung mit einem eigenthümlichen Uebelstande verbunden ist, der gar nicht zur Geltung kommt bei den Beobachtungen über die Nebel, der aber bei den jetzt interessirenden Versuchen zu groben Täuschungen führen kann.

Leitet man den trocknen, stark elektrisirten Luft- oder Sauerstoffstrom zuerst durch concentrirte Jodkaliumlösung und darauf durch Wasser, so ist nach einigen Stunden in dem Wasser die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, indem dasselbe Jod aus verdünnter Jodkaliumlösung bei Zusatz von wenig Eisenvitriol ausscheidet; das Verhalten ist ebenso, wie bei Desozonisation mittelst Pyrogallussäure. Viel mehr aber, als diese immer nur schwache, aus angegebenem Grunde auch ziemlich leicht mislingende Reaction, zieht es die Aufmerksamkeit auf sich, dass das Wasser, durch welches der mittelst Jodkalium desozonisirte Luftstrom einige Zeit ging, aus verdünnter Jodkaliumlösung auf Zusatz eines Tropfens jeder beliebigen Säure augenblicklich verhältnissmässig viel Jod frei macht, durch den Säurezusatz eine Zersetzung eingeleitet wird, die bedeutend stärker ist, als die durch Eisenvitriol einzuleitende. Diese Erscheinung muss deshalb sehr auffallen, weil die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkalium durch Säure keinesweges energischer eingeleitet wird, als durch Eisenvitriol. Nachdem ich mich durch die nöthigen Controlversuche bezüglich der Reinheit der als Reagens benutzten Jodkaliumlösung u. s. w. sicher überzeugt hatte, dass die genannte Erscheinung nicht auf zufälligen Fehlern beruhete, und völlig constant sich jedes Mal zeigte, musste ich zunächst schliessen, dass jenes Wasser ausser dem Wasserstoffsuperoxyd noch eine andere oxydirend auf das Jodkalium in angesäuerter Lösung wirkende Substanz enthält, und zwar letztere in bedeutend grösserer Menge, als Wasserstoffsuperoxyd. Demgemäss fand sich auch, dass beim Eindampfen jenes Wassers das unter Mitwirkung des Eisenvitriols wirkende Wasserstoffsuperoxyd zerstört wird, dagegen sich die von jener zweiten oxydirenden Substanz abhängige Wirkung auf die Jodkaliumlösung in demselben Masse concentrirt, wie das Volumen des Wassers abnimmt. Zur Trockne verdampft, hinterliess das Wasser einen so geringen Rückstand, dass es sich darin von destillirtem Wasser kaum unterscheiden liess; dieser geringe Rückstand aber, in Wasser wieder gelöst, wirkte ebenso, wie das Wasser vor dem Eindampfen. Durch

dieses Ergebniss war nicht nur mit völliger Sicherheit die Annahme ausgeschlossen, dass etwa doch Wasserstoffsuperoxyd jene starke Reaction mit Säure bewirken möchte, sondern es war auch die Annahme ganz ausgeschlossen, dass etwa salpetrigsaures Ammoniak diese Wirkung in jenem Wasser ausüben möchte, da dieses Salz sich während des Eindampfens der Lösung auf dem Wasserbade stets vollständig zersetzt. Letztere Annahme war übrigens auch dadurch schon ausgeschlossen, dass, wenn statt der atmosphärischen Luft ein reiner Sauerstoffstrom obiger Behandlung unterworfen wurde, das Ergebniss vollkommen das gleiche war. Da nun ferner dann, wenn zum Desozonisiren des Luftstroms nicht Jodkalium, sondern Pyrogallussäure benutzt wurde, nichts Anderes, als Wasserstoffsuperoxyd in dem in Rede stehenden Wasser gefunden wurde, keine Spur jenes zweiten oxydirenden Körpers, so blieb natürlich Nichts übrig, als die Aufmerksamkeit auf die zur Desozonisation benutzte Jodkaliumlösung zu richten und in dieser die Quelle jener räthselhaften oxydirenden Substanz zu suchen. Dass die Jodsäure sich mit freier Jodwasserstoffsäure sofort unter Jodausscheidung zersetzt, ist bekannt, und bekannt ist es auch, dass Jodsäure entsteht, wenn Ozon auf Jodkalium wirkt. Aber wenn man bedenkt, dass die zur Desozonisation des Luftstroms vorgelegte Jodkaliumlösung bei der Zersetzung durch das Ozon stark alkalische Reaction annimmt, dass ferner weder die Jodsäure noch das jodsaure Kali flüchtig sind, so wird man zugeben, dass von vorn herein nicht eben grosse Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden war, dass in das hinter der Jodkaliumlösung befindliche Wasser Jodsäure gelangte und diese dann obige Reaction gab. Indessen auf dem Wege der Exclusion wurde ich doch auf die Jodsäure hingewiesen, und ich versuchte es daher, dieselbe in jenem Wasser direct nachzuweisen. Dies gelang nicht. Die Unwahrscheinlichkeit, dass es sich um Jodsäure handeln möchte, schien mir ferner bedeutend zu wachsen, als ich hinter die desozonisirende Jodkaliumlösung statt einer Wasservorlage deren drei anbrachte und die räthselhafte oxydirende Substanz in allen drei Wasserportionen, jedoch an Menge ab-

nehmend von der ersten zur dritten Vorlage, fand, während das Wasserstoffsuperoxyd nur in der ersten wahrgenommen wurde. Ich muss erwähnen, dass ich in den meisten dieser Versuche schon von Anfang an zunächst hinter die desozonisirende Jodkaliumlösung eine Vorlage mit concentrirter Kalilauge gelegt hatte, nicht sowohl aus Furcht vor mitgerissener Jodsäure, als vielmehr um etwa mitgerissenes Jod zurück halten zu lassen. Dass die unbekannte oxydirende Substanz Jodsäure sei, musste offenbar auch dadurch unwahrscheinlich werden, dass dieselbe nicht beim Durchleiten durch die concentrirte Kalilauge zurückgehalten wurde, denn es hatte in Bezug auf das Auftreten der fraglichen Substanz in den Wasservorlagen keinen merklichen Einfluss, ob die concentrirte Kalilauge davor eingeschaltet war oder nicht, selbst dann nicht, als ich einen Liebig'schen Kugelapparat mit der Kalilauge gefüllt einschaltete.

So vereinigte sich denn von der einen Seite her Alles gegen die Annahme von Jodsäure in dem Wasser, während von der andern Seite grade im Gegentheil auf dieselbe mit Entschiedenheit als auf das einzig Mögliche hingewiesen war. Es blieb mir nach vielen vergeblichen Bemühungen Nichts übrig, als zunächst einmal den elektrisirten Luftstrom 8 Tage lang täglich sechs Stunden zuerst durch concentrirte Jodkaliumlösung, darauf durch concentrirte Kalilauge, und dann durch drei Wasservorlagen zu leiten. Nach Beendigung dieses Versuchs wirkte das Wasser dieser Vorlagen ausserordentlich stark auf die angesäuerte Jodkaliumlösung, und die Hoffnung, bei dieser Concentration die Natur der unbekannten oxydirenden Substanz zu ermitteln, realisirte sich in der That. Beim Eindampfen nahm das Wasser zuletzt saure Reaction an, röthete das eingetauchte Lacmuspapier und bleichte dasselbe aber nachträglich. Der Rückstand war krystallinisch; in wenig Wasser gelöst und mit schwefliger Säure behandelt, fand massenhafte Jodausscheidung statt. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelten sich starke violette Joddämpfe. Es war nun also zweifellos, dass wirklich Jodsäure die oxydirende Substanz war, die also aus der desozonisirenden Jodkaliumlösung durch concentrirte Kali-

lauge und mehre Wasserschichten hindurch in dem Luftstrom mit fortgerissen war. Ich unterlasse es, andere weniger characteristische Reactionen anzuführen, die die verdünnte Jodsäurelösung gleichfalls gab, wie z. B. die Fällung des salpetersauren Silberoxyds, des salpetersauren Quecksilberoxyduls u. s. w., bemerke aber, dass, nachdem ich einmal wusste, dass es sich um Jodsäure handelte, der Nachweis derselben mir nun auch dann gelang, wenn der Luftstrom kürzere Zeit, einige Stunden in der bekannten Weise behandelt wurde; die Menge der Jodsäure in dem Wasser ist dann aber noch so klein, dass man in der Regel zu viel schweflige Säure zutreten lässt und daher dann nach Verjagen der schwefligen Säure mittelst salpetriger Säure auf Jodwasserstoffsäure prüfen muss.

Obwohl nun selbstverständlich keine Spur von Jodsäurereaction erhalten wird, wenn man zur Desozonisation des Luftstroms Pyrogallussäure anwendet, so könnte man doch auf den Verdacht kommen, ob nicht vielleicht die Reaction, welche ich auf die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bezogen habe in den Versuchen, in welchen mit Jodkalium desozonisirt wird, gleichfalls von der Jodsäure herrühren möchte. Dem ist aber nicht so. Ich habe das Verhalten der reinen Jodsäure zum Jodkalium deshalb näher untersucht und will das, was hier in Betracht kommt, mittheilen. Fügt man zu einer verdünnten neutralen, reinen Jodkaliumlösung, etwa $1^0/_0$, wenig sehr verdünnte Jodsäurelösung, so erfolgt keine Zersetzung; dieselbe tritt aber sofort ein, sobald die Mischung mit irgend einer beliebigen verdünnten Säure angesäuert wird. Die stärkeren Mineralsäuren wirken zwar kräftiger, aber selbst die schwächsten organischen Säuren, die im Wasser löslich sind, leiten die Zersetzung ein, auch ein reiner Kohlensäurestrom. Die Säure wirkt hier wiederum, wie bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, den Zusammenhang im Jodkalium lockernd, und diese Wirkung kann nun auch die Jodsäure als Säure selbst übernehmen, wenn sie in grösserer Menge zugegen ist. Fügt man zu der verdünnten Jodkaliumlösung wenig einer concentrirtern Jodsäurelösung hinzu oder auch eine grössere

Menge der verdünnten, so kann, falls genug Jodsäure zugegen ist, die Zersetzung unter Jodausscheidung auch ohne den Zusatz einer andern Säure erfolgen: es übernimmt dann ein Theil der Jodsäure die Rolle der sonst hinzuzufügenden andern Säure. Es versteht sich von selbst, dass, je mehr Jodsäure zugegen ist, ohne dass doch schon an sich Zersetzung erfolgt, desto leichter die schwachen Säuren, wie namentlich auch Kohlensäure, die Zersetzung einleiten können. Diese Zersetzung des Jodkaliums mit der Jodsäure wird aber niemals eingeleitet durch einen solchen Zusatz von reiner Eisenvitriollösung, wie er genügt und nöthig ist, um die Zersetzung des Jodkaliums mit Wasserstoffsuperoxyd einzuleiten, so dass die Zersetzung des Jodkaliums mit einer Mischung von wenig Jodsäurelösung und Wasserstoffsuperoxyd in zwei vollständig getrennten Acten erhalten werden kann, wenn man zuerst mit Hülfe von Eisenvitriol das Wasserstoffsuperoxyd wirken lässt und darauf mit Säure die Jodsäure; Wasserstoffsuperoxyd kann in den kleinsten Mengen neben kleinen Mengen von Jodsäure, die erst des Säurezusatzes zur Wirkung auf Jodkalium bedürfen, mit Hülfe des Eisenvitriols erkannt werden. Die Jodsäure wird auch durch concentrirtere Lösungen von Eisenvitriol nicht für sich allein reducirt, wohl aber sofort bei Hinzufügen concentrirter Schwefelsäure. Stellt man diese Reaction in der Weise mit sehr wenig Jodsäure an, dass man zuerst die Schwefelsäure zu der sehr verdünnten Jodsäurelösung bringt und dann nach dem Erkalten concentrirte Eisenvitriollösung darauf giesst, so dass zwei Schichten sich bilden, so kann die dann an der Gränze eintretende geringe Jodausscheidung sehr täuschend die bekannte Reaction auf Salpetersäure nachahmen.

Was nun das Auftreten der Jodsäure in dem desozonisirten Luftstrom betrifft und das Durchgehen der Jodsäure durch mehre Vorlagen, in denen man ihr Zurückbleiben erwarten könnte, so ist dies wohl sehr merkwürdig. Wir müssen ausgehen von dem, was sich in der Jodkaliumlösung ereignet, wenn Ozon durchgeleitet wird. Dass Jod ausgeschieden wird und Jodsäure gebildet wird, die Lösung

aber alkalische Reaction annimmt, ist bekannt. Die Jodsäure vereinigt sich mit Kali zu schwer löslichem jodsauren Kali, und dieses Salz bildete sich in meinen Versuchen stets in so grosser Menge, dass es alsbald nach Beginn des Elektrisirens des Luft- oder Sauerstoffstroms in der Glasröhre, die den Ozon-haltigen Gasstrom in die Jodkaliumlösung leitete, auszukrystallisiren anfing. Schon wenige Minuten nachdem das Ozon eingeleitet wurde, entstand ein weisser Ring in der Röhre dicht über ihrem untern Rande, derselbe wächst rasch in der Röhre hinauf, und im Laufe einiger Stunden setzen sich so in der Röhre einige Centigrammes von schneeweissen Krystallen als Kruste ab. Dieselben lassen sich bei ihrer Schwerlöslichkeit mit Wasser von anhaftendem Jod und Jodkalium befreien und erweisen sich leicht als jodsaures Kali. Wenn ich die Jodkaliumvorlage längere Zeit zur Desozonisation gebraucht hatte, so war diese Krystallisation von jodsaurem Kali in der Einleitungsröhre zuweilen über Zollhöhe hinauf gewachsen, weit über das Niveau der Jodkaliumlösung hinaus und hatte einige Male eine solche Mächtigkeit erreicht, dass die Röhre dadurch gradezu verstopft war. Man sieht also, dass allerdings Jodsäure in ausserordentlicher Menge in der Jodkaliumlösung gebildet wird; aber dieses Factum trägt zunächst nur Wenig zur Erklärung dafür bei, wie die Jodsäure in den desozonisirten Luftstrom gelangt. Die in diesem gefundene Jodsäure ist nicht an Kali gebunden, sondern frei; also kann es sich nicht um mechanisches Fortreissen von jodsaurem Kali von jenen Krystallkrusten handeln: die Jodsäure findet sich auch dann in dem desozonisirten Luftstrom, wenn man die desozonisirende Jodkaliumlösung stark alkalisch macht, unter welchen Umständen sich gar kein Jod als solches ausscheidet, obwohl das Ozon auch dann vollständig absorbirt wird. Das Jod, welches durch Ozon ausgeschieden, nicht zu Jodsäure oxydirt wird, und die Rothbraunfärbung der (nicht absichtlich alkalisch gemachten) Jodkaliumlösung bedingt, ist an Jodkalium zu Zweifach-Jodkalium oder sog. hydriodigem Kali gebunden, was zwar die Flüchtigkeit des Jods sehr beschränkt, aber doch keinesweges ganz aufhebt. In der That

lässt sich mit Hülfe einer Kleistervorlage nachweisen, dass der desozonisirte Luftstrom etwas freies Jod mit sich führt; die Menge desselben ist aber verhältnissmässig sehr gering, und sie wird in vorgelegter Kalilauge vollständig absorbirt.[1])

Nun aber kann man sich vorstellen, dass in die Luftblasen, während sie die Jodkaliumlösung durchsetzen, Jod verdampft in dem Augenblick, da es durch das Ozon in diesen Luftblasen frei gemacht wird. Diese Jodausscheidung findet offenbar zunächst durch dasjenige Ozon statt, welches sich an der Peripherie der Luftblasen findet; verdampft nun Jod in die Luftblasen, so findet es daselbst noch Ozon vor, dieses, so muss man annehmen, oxydirt das Jod zu Jodsäure, welche, obwohl nicht flüchtig, nun mitgerissen wird, ohne mit dem freien Kali der zersetzten Jodkaliumlösung in Berührung zu kommen und so also als freie Jodsäure in den desozonisirten Luftstrom gelangt. Dass nun weiter die Jodsäure nicht vollständig in vorgelegter Kalilauge und in der ersten Wasservorlage zurückgehalten wird, sondern so weit hin mitgeführt wird, das ist, wie ich schliessen muss, wesentlich durch den Atmizonnebel des Luftstroms bedingt, der einen Träger für die Jodsäure abgiebt. Wenn man den die Jodsäure und das Atmizon führenden Luftstrom trocknet, so dass gar kein Nebel mehr vorhanden ist, so wird auch die Jodsäure nicht weiter transportirt, dieselbe fällt da nieder, wo man dem Atmizon alle Feuchtigkeit entzieht.

Bei der eben entwickelten Erklärung wurde gesucht, die Jodsäurebildung lediglich dem Ozon zu vindiciren, dem Atmizon wurde nur eine Rolle bei dem merkwürdig weitreichenden Transport derselben gegeben. Man könnte aber auch eine andere Erklärung versuchen wollen. Da nämlich das Jod so flüchtig ist und die Erklärung eines weithin stattfindenden Transports des Jods deshalb viel weniger Schwie-

[1]) Wendet man eine verdünnte Jodkaliumlösung zur Desozonisation an, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die geringe Menge noch unzersetzten Jodkaliums nicht hinreicht, um sämmtliches ausgeschiedene Jod als Zweifach-Jodkalium zu binden: dann verflüchtigt sich das Jod in so grosser Menge, dass es oberhalb der Jodkaliumlösung am Glase sich in Krystallen absetzt.

rigkeiten machen würde, so könnte man sich vorstellen wollen, das Jod verdampfe aus der zersetzten Jodkaliumlösung und werde durch das Atmizon zu Jodsäure unterweges oxydirt. Ich habe diese Annahme näher geprüft und ihre Unrichtigkeit erkannt. Wenn man nämlich einen grossen Ballon mit elektrisirter Luft füllt, das Atmizon vollständig abklingen lässt, so dass nur noch das Ozon übrig ist, und dann die Luft des Ballons durch concentrirte Jodkaliumlösung treibt, so bildet sich in dieser gleichfalls jodsaures Kali in reichlicher Menge; die Oxydation des Jods zu Jodsäure wird also durch Ozon bewirkt. Bei diesem Versuch, in welchem also der desozonisirte Luftstrom kein Atmizon und keine Nebel führt, beobachtet man jenen weithin sich erstreckenden Transport von Jodsäure nicht. Leitet man den desozonisirten, Atmizon-führenden Luftstrom durch Jodlösungen, so wird gar keine Jodsäure gebildet. Somit darf man schliessen, dass nur das Ozon das Jod zu Jodsäure oxydirt; und dass die in dem Luftstrome aus verdampftem Jod gebildete Jodsäure von dem Atmizon, sofern dieses Nebel bildet, die jene gleichsam einhüllen, weithin fortgeführt wird.

Ich kehre zu der Hauptfrage zurück: die Versuche, in denen der elektrisirte Luftstrom durch Jodkalium desozonisirt wurde, haben gleichfalls die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Atmizon ergeben, also die bereits vorher gefundene Aehnlichkeit des Atmizons und Antozons bestätigt. Dagegen könnte nun eine bedeutende Unähnlichkeit zwischen beiden bedingt zu sein scheinen dadurch, dass es gelingt, das Atmizon mittelst Jodkalium vom Ozon zu trennen, sofern nämlich Schönbein angegeben hat, dass das freie Antozon, wie das Ozon, zersetzend auf das Jodkalium wirke, so dass also zu erwarten sein würde, dass das Antozon beim Durchleiten durch Jodkaliumlösung in derselben zurückgehalten werde: dies ist beim Atmizon nicht der Fall. Bevor ich aber auf die Erörterung dieser scheinbaren Differenz eingehe, will ich zuerst eine weitere Aehnlichkeit des Atmizons und Antozons mittheilen, welche zusammengenommen mit den beiden schon aufgefundenen, nämlich dem Verhalten zur Pyrogallussäure und der Bildung von Was-

serstoffsuperoxyd, wohl geeignet sein dürfte, die Identität der beiden Sauerstoffzustände, Atmizon und Antozon, zu beweisen.

Ebenso characteristisch nämlich, wie es die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Atmizon ist, ist jedenfalls die Nebelbildung, und man wird daher vor Allem fragen, ob das Antozon Schönbein's gleichfalls Wasserdampf zu Nebeln zusammenzieht, wenn man es an der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd hindert. Dies ist, wie ich finde, in der That der Fall. Bis jetzt ist nur eine Methode bekannt, das Antozon im freien Zustande darzustellen, nämlich durch Zersetzen des Bariumsuperoxyds mittelst Schwefelsäurehydrats. Wenn man das feingepulverte Bariumsuperoxyd in ein mit Schwefelsäure gefülltes Röhrchen einträgt, so bildet das sich entwickelnde Gas, Sauerstoff, dicke weisse Nebel, wenn es mit Wasserdampf in Berührung kommt. Nimmt man die Entwicklung im offenen Röhrchen vor, so dass die feuchte Atmosphäre freien Zutritt hat, so entsteht fast unmittelbar über der Schwefelsäure ein weisser Qualm, der in einzelnen Wolken sich in der Luft verbreitet. Schliesst man aber das Röhrchen und lässt man die Schwefelsäure zunächst trocknend wirken auf die eingeschlossene Luft und bringt man dann unter möglichst kurz dauerndem Oeffnen das Bariumsuperoxyd hinein und entlässt das sich entwickelnde Gas durch rasches Heben des Deckels in die feuchte Atmosphäre, so bilden sich die Nebel entweder nicht oder nur schwach in dem Röhrchen und treten erst oder wenigstens mächtiger auf, wenn das Gas in die Atmosphäre gelangt. Wenn man den Versuch in der oben genannten Weise anstellt, um Wasserstoffsuperoxyd durch das Antozon bilden zu lassen, nämlich so, dass man das Röhrchen mit der Schwefelsäure in ein Röhrchen mit Wasser stellt, so entstehen die Nebel mächtig über der Wasserfläche und man kann wohl bemerken, dass sie hier ausserhalb des Schwefelsäurerohrs oft stärker sind, wie in diesem, wo die Schwefelsäure doch immer einigermassen trocknend wirkt. Wenn in Folge der Zersetzung des Bariumsuperoxyds der Apparat zu heiss wird, so entstehen schwächere

Nebel oder gar keine, falls dem Gase nicht sehr viel Feuchtigkeit dargeboten wird. Wenn man das Röhrchen, in welchem die Zersetzung stattfindet, an einem Draht hängend je nach dem Eintragen einer Portion Bariumsuperoxyd rasch in eine geräumige Flasche mit feuchter Luft senkt, so füllt sich dieselbe nach und nach mit Nebeln an, die sich dann darin eine Zeitlang halten, wie die Atmizonnebel, jedoch nicht so lange, wie diese, was seine Erklärung in der Erwärmung beim Entwickeln des Antozons findet. Wenn man eine Portion gepulvertes Bariumsuperoxyd trocken auf den Boden eines Röhrchens bringt und dieses mit Quecksilber gefüllt über Quecksilber stürzt und dann die Schwefelsäure in dem Röhrchen aufsteigen lässt, so findet stürmisch Sauerstoffentwickelung statt: das Gas sammelt sich in dem Röhrchen, bildet aber keine Nebel, ist vollkommen durchsichtig: es fehlt das Wasser. War die Menge des Gases nicht zu gering, und wurde doch eine zu starke Erhitzung bei der Entwicklung vermieden, so gelingt es nach raschem Umkehren des mit dem Finger verschlossenen Röhrchens beim Zulassen feuchter Luft Nebel entstehen zu sehen, dieselben sind jedoch nur schwach, und der Versuch gelingt nicht leicht.

Weitere Versuche über die Nebelbildung durch das aus Bariumsuperoxyd entwickelte Antozon habe ich nicht anstellen können, weil mit diesen und anderweitigen Versuchen mein Vorrath von, immerhin nicht so leicht zu beschaffendem, Bariumsuperoxyd erschöpft war. Ich glaube aber, dass das Mitgetheilte jedenfalls schon genügt, um zu beweisen, dass das Antozon dieselbe Anziehung zum Wasserdampf besitzt, wie das Atmizon, und dass somit Antozon und Atmizon in den beiden characteristischen Beziehungen zum Wasser sich gleich verhalten. Im weitern Verlauf wird die Identität beider noch ferner hervortreten, doch halte ich es jetzt schon für angemessen und erlaubt, den vorläufigen Namen Atmizon wieder fallen zu lassen und werde ich von nun an mich dafür der bereits vorhandenen Bezeichnung Antozon bedienen. —

Zwischen dem aus Bariumsuperoxyd entwickelten Antozon

und dem durch Elektrisiren des Sauerstoffs dargestellten Antozon scheint nun, wie bereits hervorgehoben wurde, die auffallende Verschiedenheit stattzufinden, dass jenes nach Schönbein an und für sich das Jodkalium zersetzt, wie das Ozon, während das durch Elektrisiren dargestellte sich gerade dadurch vom Ozon trennen lässt, dass man den elektrisirten Luftstrom durch Jodkaliumlösung leitet, welche das Ozon absorbirt, das Antozon aber durchlässt. Man könnte an folgenden Ausweg zur Aufhebung der Differenz denken: man könnte annehmen wollen, das Antozon wirke nicht so energisch auf das Jodkalium, wie das Ozon, und so werde denn beim Durchleiten des elektrisirten Luftstroms durch Jodkaliumlösung, vielleicht auch besonders wegen des reichlichen Ozongehalts desselben, nur wenig Antozon in derselben zurückgehalten. Bei dieser Erklärung müsste man dann aber jedenfalls auch die Annahme hinzufügen, dass nur das bis dahin trockne, noch nicht im Abklingen begriffene Antozon auf das Jodkalium wirke, denn wenn man hinter die desozonisirende Jodkaliumvorlage eine zweite reine Jodkaliumlösung legt, durch welche also der vorausgesetzte Rest des Antozons geht, so wird in dieser kein Jod ausgeschieden (vorausgesetzt natürlich, dass nicht so viel Jodsäure aus der ersten Jodkaliumlösung in die zweite gelangt, dass mit dieser [vergl. oben] Zersetzung stattfindet). Diese also jedenfalls nothwendige Annahme, dass nur das Antozon im ursprünglichen Zustande auf Jodkalium für sich allein zu wirken vermöge, würde in der That gar nicht gezwungen oder von vorn herein unwahrscheinlich sein, sofern ja, wie oben gezeigt, das Antozon auch vorzugsweise nur im ursprünglichen Zustande geneigt ist, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden und diese Neigung nach und nach verliert, wenn es mit Feuchtigkeit in Berührung ist. Dagegen müsste es bei dieser Auffassung doch auffallend sein, dass bei Desozonisation mittelst Jodkaliumlösung durchaus nicht weniger Antozon zum Vorschein kommt, wie bei Desozonisation mittelst alkalischer Pyrogallussäure: auf letztere aber wirkt das Antozon nach Schönbein nicht, womit es ja auch übereinstimmte, dass ich in

meinen Versuchen die Pyrogallussäure zur Trennung des Ozons und Antozons anwenden konnte. Ganz befriedigend ist also offenbar die eben versuchte Lösung des Widerspruchs zwischen der Angabe Schönbein's über das Verhalten des Antozons und meinen Beobachtungen nicht.

Schönbein fand, dass, wenn ein mit Jodkaliumkleisterlösung getränkter Papierstreifen in das auf bekannte Weise aus dem Bariumsuperoxyd entwickelte Sauerstoffgas gehalten wurde, derselbe blau wurde. Diese Beobachtung ist vollkommen richtig. Aber ich bezweifle, ob aus dieser Beobachtung sofort geschlossen werden kann, dass das Antozon für sich allein das Jodkalium oxydirt. Ich überlegte folgendermassen: wenn das durch Eintragen des Bariumsuperoxyds in die Schwefelsäure entwickelte Antozon im Stande ist, mit dem das Schwefelsäureröhrchen umgebenden Wasser Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, wie es ja so leicht gelingt, und nun das Antozon im freien Zustande im Stande wäre, Jodkalium für sich allein zu zersetzen, so müsste eine an Stelle jenes Wassers gebrachte, das Antozon-Entwicklungsröhrchen umgebende, verdünnte Jodkaliumlösung zersetzt werden unter Jodausscheidung. Ich stellte den Versuch genau so an, wie früher zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds, nur dass 1 $^0/_0$ Jodkaliumlösung die Stelle des reinen Wassers vertrat. Nachdem oft wiederholt Bariumsuperoxyd in kleinen Portionen eingetragen war und sich Antozon stark entwickelt hatte, welches roch und Nebel bildete, fand dennoch nicht die geringste Jodausscheidung in der umgebenden Flüssigkeit statt. Als ich nun aber das Schwefelsäureröhrchen herausnahm und zu der dem Antozon ausgesetzt gewesenen Jodkaliumlösung einen Tropfen verdünnte Eisenvitriollösung brachte, fand sofort Jodausscheidung statt, ebenso, als die Flüssigkeit mit einem Tropfen Säure versetzt wurde. Das Antozon hatte also Wasserstoffsuperoxyd gebildet in der verdünnten Jodkaliumlösung, aber für sich allein das Jodkalium nicht zersetzt. Ich wiederholte den Versuch mit der Abänderung, dass ich der umgebenden Jodkaliumlösung von vorn herein ein wenig Eisenvitriol zusetzte: nun begann die obere

Schicht der Jodkaliumlösung sofort sich zu bräunen resp. zu bläuen, wenn Kleister zugegen war, als das Antozon entwickelt wurde. Diese Versuche lassen darüber keinen Zweifel, dass in dem Zustande, in welchem das aus dem Bariumsuperoxyd entwickelte Antozon bei jenem Verfahren mit der Jodkaliumlösung in Berührung kam, dasselbe nicht im Stande war, für sich allein das Jodkalium zu zersetzen, wohl aber fähig war, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden. In jenen Versuchen aber war die Anordnung im Einzelnen diese: das Schwefelsäureröhrchen war etwa $1^1/_2$ Cm. weit und war bis auf 3 Cm. unterhalb der Oeffnung mit Säure gefüllt; im äussern Röhrchen lag das Niveau der Jodkaliumlösung entweder in gleicher Höhe mit dem der Schwefelsäure oder auch wohl noch höher. Woher kam es nun, dass, wenn ein Papier mit Jodkaliumkleisterlösung getränkt oder ein befeuchteter Jodkaliumkrystall in den obern Theil des Schwefelsäureröhrchens gehalten wurde, Jodausscheidung stattfand? Jedenfalls waren die Bedingungen nicht die gleichen an letztgenanntem Ort und da, wo sich ausserhalb des Schwefelsäureröhrchens die Jodkaliumlösung befand. Die Verschiedenheit der Bedingungen könnte man in verschiedenen Zuständen des Antozons erkennen wollen, welches ja allerdings abklingt und also möglicherweise bei der Ankunft über der Jodkaliumlösung schon verändert sein könnte. Indessen habe ich für meine Versuche wenigstens eine einfachere und für die angegebenen Umstände wahrscheinlichere Erklärung gefunden. Wenn ich nämlich dahin, wo ein Jodkaliumkleister-Papier gebläuet wurde, einen Streifen blaues Lacmuspapier hielt, so röthete sich derselbe. In grösserer Entfernung und ausserhalb des Schwefelsäureröhrchens über dem Niveau der Jodkaliumlösung sah ich diese Röthung des Lacmuspapiers nicht eintreten. Ganz abgesehen zunächst von der Natur dieser Säure, steht fest, dass die Zersetzung des Jodkaliums an dem bezeichneten Orte durch die hier beobachtete saure Reaction der Luft bedingt war und zwar braucht man nicht anzunehmen, dass die Säure selbst für sich allein das Jodkalium zersetzte, sondern man kann auch annehmen, dass die Säure die Zer-

setzung durch das Antozon einleitete, ebenso, wie die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkalium durch jede beliebige Säure eingeleitet werden kann. Jene Säure gelangte in meinen Versuchen nicht bis zur umgebenden Jodkaliumlösung, und so erfolgte hier wohl die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, aber keine unmittelbare Zersetzung des Jodkaliums. Auf die Frage, welche Säure es sei, die an dem bezeichneten Orte deutlich wahrnehmbar war, lässt sich antworten, dass offenbar die Möglichkeit entschieden vorhanden ist, dass es sich um mechanisch in die Höhe gerissene Schwefelsäure handelt. Die Gasentwicklung erfolgt stets unter Aufbrausen, Schäumen, und die Schwefelsäure kann dabei spritzen. Ich habe auch ein Mal, jedoch bevor ich auf den in Rede stehenden Gegenstand besonders aufmerksam geworden war, Spuren von Schwefelsäure in dem destillirten Wasser nachweisen können, mit welchem ich das Antozon-Entwicklungsrohr umgeben hatte. Nun wird es natürlich ganz von den speciellen Bedingungen, die bei dem Versuch obwalten, abhängen, wie stark die Schwefelsäure spritzt, und wie weit hinauf und ob über den Rand des Röhrchens hinaus in die umgebende Flüssigkeit; es kommt dabei auf die Abstände der Flüssigkeiten von der Oeffnung des Röhrchens, auf die Menge des jedes Mal eingetragenen Bariumsuperoxyds an, kurz auf mehre Momente, die sehr veränderlich sind. Es ist daher, wie leicht zu übersehen, wohl möglich, dass der Versuch nicht immer so entscheidend ausfällt, wie es bei den oben mitgetheilten der Fall war. Somit bedingte es also in meinen Versuchen die Gegenwart einer Säure, dass da, wo es Schönbein bezeichnete, das Jodkalium von dem entwickelten Antozon zersetzt wird.

Es sind aber noch nicht alle Schwierigkeiten gehoben. Das Wasser, in welchem Welsendorfer Flussspath kurze Zeit verrieben wurde, wirkt, wie Schönbein fand und ich oben bestätigte, anfänglich und vor dem Aufkochen für sich allein sofort zersetzend auf Jodkalium, und dies Verhalten wurde mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart von noch freiem, noch nicht mit Wasser zu

Wasserstoffsuperoxyd verbundenem, sondern nur aufgelöstem Antozon zurückgeführt. Dies würde dann also, wie es scheint, wiederum die Ansicht stützen, dass das freie Antozon für sich schon im Stande sei, Jod aus dem Jodkalium frei zu machen. Nun aber habe ich oben nachgewiesen, dass in dem Spathwasser eine dem Eisenvitriol ähnlich wirkende disponirende Ursache enthalten ist, die die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkalium einzuleiten vermag und in der That auch stets jene allmählich stattfindende Zersetzung veranlasst, welche in der Mischung des aufgekochten Spathwassers mit Jodkaliumlösung stattfindet: offenbar wird aber derselbe Körper, welcher die eben genannte Zersetzung einleitet, auch im Stande sein, die Wirkung des noch freien Antozons auf Jodkalium einzuleiten, und so steht also das Verhalten des frischen, freies Antozon enthaltenden Spathwassers nicht im Widerspruch zu dem vorher Entwickelten. Ebenso wenig steht damit der Versuch Schönbein's im Widerspruch, mit Hülfe dessen derselbe den Flussspath auf etwaigen Gehalt an Antozon zu prüfen empfahl, nämlich das Zerdrücken eines Stückchens zwischen feuchtem Jodkaliumkleisterpapier, welches bei Antozongehalt sich sofort bläuet: auch hier kommt ja das, was ich die disponirende Ursache der Zersetzung nannte, gleichfalls zur Wirksamkeit. Ich bin somit der Meinung, dass allerwenigstens bis jetzt kein zwingender Grund vorliegt für die Annahme, dass das Antozon für sich allein oxydirend auf Jodkalium wirkt, dass vielmehr durch die mitgetheilten Versuche die Annahme erheblich gestützt wird, dass das freie Antozon ebenso wie das im Wasserstoffsuperoxyd enthaltene noch eines besondern Anstosses, der Mitwirkung einer disponirenden Ursache bedürfe, um das Jodkalium zu oxydiren: diese disponirende Ursache kann gegeben sein in sehr kleinen Mengen solcher Substanzen, welche, wie der Eisenvitriol grössere Anziehung zum Antozon haben und es doch nicht sofort ganz für sich in Anspruch nehmen, oder auch in Säuren, welche den Zusammenhang des Jodkaliums lockern. In neuester Zeit hat sich übrigens Schönbein selbst ebenfalls dahin aus-

gesprochen,[1]) dass wahrscheinlich das Antozon als solches nicht auf Jodkalium wirke, so dass nun in dieser Beziehung keine Differenz zwischen unseren beiderseitigen Angaben mehr zu bestehen scheint.

Man möchte nun vielleicht erwarten, dass wenn die zur Desozonisation vor die Ozonröhre gelegte concentrirte Jodkaliumlösung mit Eisenvitriol vermischt oder angesäuert wird, nicht nur das Ozon, sondern auch das Antozon dem elektrisirten Luftstrome entzogen werde, so dass nur gewöhnlicher Sauerstoff übrig bliebe. Dies ist aber nicht der Fall. Zwar habe ich unter genannten Umständen anfänglich weniger mächtige Antozonnebel auftreten gesehen, als nach den übrigen Verhältnissen zu erwarten gewesen wäre, doch war die dadurch angezeigte Absorption des Antozons in der Jodkaliumlösung jedenfalls nur sehr geringfügig. Dies Ergebniss erklärt sich folgendermassen. Für's Erste kann man sich vorstellen, dass bei dem relativ grossen Ozongehalt des elektrisirten Luftstroms in der That die Menge des Jodkaliums, welche sich an der Gränze jeder die Lösung passirenden Luftblase vorfindet, wesentlich in Beschlag genommen ist durch das Ozon, welches so grosse Neigung hat, das Jodkalium zu oxydiren; zweitens aber ist die Zersetzung des Jodkaliums mit Antozon oder Wasserstoffsuperoxyd selbst unter Mitwirkung des Eisenvitriols oder der Säure doch nicht eine so momentane und heftige, wie die des Jodkaliums mit Ozon, eine gewisse Zeit vergeht doch immer, bis die erstere Wirkung vollendet ist, und bei Gegenwart nur kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd wird diese Entwicklungszeit sogar sehr merklich. Endlich kommt für den Fall, dass Eisenvitriol zugesetzt wurde, in Betracht, dass die Jodkaliumlösung bei der Zersetzung durch Ozon alkalisch wird und der Eisenvitriol zersetzt wird.

Führt man den desozonisirten Luftstrom durch Vorlagen, die mit verdünnter Jodkaliumlösung, der wenig Eisenvitriol zugesetzt ist, gefüllt sind., so tritt Zersetzung durch das Antozon ein. Im Anfang meiner Untersuchung wendete

[1]) Baseler Verhandlungen III. 3. Heft p. 328.

ich diese Methode zur Prüfung der chemischen Wirkungen des Antozons an, indem ich die Reagentien selbst in die Vorlagen brachte und den Strom hindurch gehen liess. Ich habe aber später diese Methode ganz verlassen, weil dabei sehr leicht Täuschungen entstehen können. Alle die etwa in Betracht kommenden Reagentien sind, wie das Jodkalium selbst, so sehr veränderliche, empfindliche Substanzen, dass es nicht rathsam ist, aus Veränderungen, die sie bei stundenlangem Durchleiten eines Gasstroms, der noch dazu unter Umständen Substanzen suspendirt enthalten kann, erleiden, Schlüsse zu ziehen. Ferner ist z. B. der Versuch, die mit wenig Eisenvitriollösung versetzte Jodkaliumlösung dem Antozon-führenden Luftstrom auszusetzen, deshalb ganz ungeeignet, weil der Eisenvitriol sich alsbald oxydirt und gar nicht mehr so wirkt, wie man erwartet. Nachdem sich herausgestellt hatte, dass das in dem elektrisirten desozonisirten Sauerstoff enthaltene Antozon noch auf Wasser oxydirend wirkt, habe ich jene Methode, Reagentien vorzulegen, ganz verlassen, zumal dieselbe nun auch vollkommen überflüssig geworden war.

Es ist endlich noch eine letzte Differenz zu erörtern im Verhalten des durch Elektrisiren dargestellten Antozons einerseits, und des aus Bariumsuperoxyd und des aus dem Welsendorfer Flussspath entwickelten Antozons anderseits. Ersteres nämlich wirkt, so wie es isolirt vom Ozon erhalten werden kann, nicht auf das Geruchsorgan, während Schönbein's freies Antozon einen intensiven Geruch hat. Zur Ausgleichung dieser Differenz lässt sich folgendes beibringen. Das durch Elektrisiren dargestellte Antozon lässt sich isolirt vom Ozon im ursprünglichen Zustande nicht untersuchen, sondern nur nachdem es mit Feuchtigkeit in Berührung kam. Dass aber das so erhaltene Antozon im Abklingen begriffen ist, ist bekannt. Dagegen kann das aus Bariumsuperoxyd und aus dem Flussspath entwickelte Antozon im ursprünglichen Zustande auf das Geruchsorgan wirken, so wie dasselbe ja auch viel energischer das Wasser oxydirt, als das in bekannter Weise desozonisirte durch Elektrisiren dargestellte Antozon. Die Annahme, dass das

Antozon beim Abklingen auch die Einwirkung auf das Geruchsorgan einbüsst, so wie es dabei erheblich an oxydirender Wirkung auf das Wasser verliert, ist durchaus nicht ungerechtfertigt, denn das Abklingen besteht ja in einem allmählichen Uebergange in gewöhnlichen Sauerstoff, der geruchlos ist, und ich werde noch andere Beziehungen des Antozons erörtern, welche gleichfalls abklingen, wie die übrigen. Wenn man das aus Bariumsuperoxyd entwickelte Antozon in eine feuchte Flasche sich verbreiten und Nebel bilden lässt, so büsst es den eigenthümlichen Geruch ebenfalls ein, so wie es seine Anziehung zum Wasser verliert. Nun kann man fragen, ob nicht der Geruch des Antozons, wie ihn Schönbein charakterisirt hat, wahrzunehmen sei, wenn man den elektrisirten Luftstrom direct auf das Geruchsorgan wirken lässt, also das Antozon neben dem Ozon. Ich kann nicht behaupten, dass man in dem dann empfundenen sehr starken Geruch zwei Componenten unterscheiden könnte. Dies wird man auch nicht erwarten können, weil der Geruch des Antozons dem des Ozons jedenfalls ähnlich ist. Das Antozon, wie es sich aus Bariumsuperoxyd entwickelt, hat aber neben dem eigentlichen Geruch noch eine oben schon erwähnte Wirkung, nämlich Würgen, oder wie Schönbein sich ausdrückt, Ekel zu erregen. Auch dieses Gefühl vermisse ich beim Einathmen des elektrisirten Luftstroms, kann jedoch das gleichfalls nicht sehr auffallend finden, weil ja das Antozon feucht und nun noch dazu in der höheren Temperatur, wie sie in der Nasenhöhle stattfindet, bei Gegenwart des Ozons so sehr rasch abklingt (vergl. oben). Endlich bemerke ich noch, dass möglicherweise auch bei der Geruchsempfindung, welche man durch Antozon aus Bariumsuperoxyd und beim Reiben des Flussspaths erhält, noch andere Substanzen betheiligt sind, ausser dem Antozon. Nach Allem kann ich keinen triftigen Grund finden, allein wegen der Geruchlosigkeit des früher als Atmizon bezeichneten Sauerstoffzustandes unter den Umständen, wie derselbe isolirt zur Wirkung gebracht werden kann, eine Unterscheidung zu statuiren von dem auch nur im Augenblick des Freiwerdens riechenden Antozon Schönbein's.

Handelte es sich bei den vorstehenden Versuchen darum, den Nebel-bildenden, jetzt als Antozon erkannten Sauerstoff nach der Abscheidung des Ozons auf Wasser wirken zu lassen, so wird die nächste Untersuchung die Frage betreffen müssen, was dann geschieht, wenn Ozon und Antozon zugleich, so wie sie beim Elektrisiren entstehen, mit Wasser in Berührung kommen. Hier ist es nun, wie sich später herausstellen wird, nothwendig, zuerst den einfachern Fall der Untersuchung zu unterziehen, in welchem reiner Sauerstoff elektrisirt wird, weil bei Gegenwart von Stickstoff Erscheinungen auftreten, die wiederum einer besondern Untersuchung bedürfen.

Wird unter Beobachtung aller der im ersten Abschnitt angegebenen Vorsichtsmassregeln der elektrisirte reine Sauerstoffstrom direct durch Wasser, und noch durch eine zweite und dritte Wasservorlage geleitet, so behält das erste und zweite Wasser, welche nur mit Sauerstoff in Berührung kommen, völlig neutrale Reaction. Hat man den Versuch 4—6 Stunden lang fortgesetzt und waren nicht zu grosse Wassermengen vorgelegt, so giebt das Wasser der ersten Vorlage sehr entschieden die Reaction des Wasserstoffsuperoxyds. Das Wasser der zweiten Vorlage enthält gleichfalls Wasserstoffsuperoxyd, aber bedeutend weniger, als das der ersten Vorlage, und in dem Wasser der dritten Vorlage habe ich keine merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd mehr angetroffen. In dem Wasser der ersten Vorlage entsteht bei diesem Versuch mehr Wasserstoffsuperoxyd, als unter sonst möglichst gleichen Umständen in dem Wasser, welches als erstes von dem durch Pyrogallussäure oder Jodkalium desozonisirten Luftstrom durchsetzt wird. Wie stark die Reaction des Wasserstoffsuperoxyds mit dem Wasser der ersten Vorlage eintritt, und ob sie mit dem Wasser der zweiten Vorlage überhaupt merklich eintritt, hängt wiederum davon ab, wie viel Antozon in dem Gasstrom enthalten ist, und dafür hat man, wie oben angegeben, einen Massstab daran, ob in dem Ozon-haltigen Strom überhaupt Nebel zum Vorschein kommen und wie mächtig sie sind. Dass ferner für das Wasser der zweiten Vorlage die Zeit in Betracht kommt,

während welcher das Antozon mit dem Ozon feucht zwischen dem ersten und zweiten Wasser in Berührung ist, also die Dimensionen der Leitung bei gegebener Geschwindigkeit des Gasstroms, ist oben bereits für alle das Antozon betreffenden Versuche bemerkt worden. Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass man sich davor zu hüten hat, aus einer Wasservorlage, durch welche Ozon geleitet wurde, sofort nach dem Oeffnen zu oxydirbaren Reagentien auszugiessen, um die Eigenschaften des Wassers zu prüfen; denn beim Ausgiessen fliesst das noch über dem Wasser stehende Ozon mit heraus und kann zur Wirkung kommen; noch viel weniger darf man natürlich in solche Ozon-haltige Gefässe ein Reagens bringen, wenn es nicht auf das Ozon dabei abgesehen ist. Man thut gut, z. B. das Wasser der Vorlagen in dem letzten Versuch mehre Male in Bechergläser umzugiessen, bevor man zu seiner Untersuchung schreitet.

Die Gegenwart des Ozons verhindert also nicht, dass das Antozon Wasserstoffsuperoxyd bildet; dagegen lässt sich bis jetzt allerdings noch nicht schliessen, dass das Ozon die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds nicht beschränke: hierauf werde ich später zurückkommen. Dass in dem Wasser, in welchem das bis dahin ganz trockne Antozon zuerst mit tropfbar flüssigem Wasser in Berührung kommt, mehr Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, als da, wo das zuerst durch concentrirte Jodkaliumlösung oder Pyrogallussäure geleitete Antozon mit reinem Wasser in Berührung kommt, ist ebenso, wie der beträchtliche Unterschied in der Menge des in der ersten und in der zweiten Wasservorlage entstehenden Wasserstoffsuperoxyds, vollkommen in Uebereinstimmung mit dem bei den früheren Versuchen bereits über das sogenannte Abklingen des Antozons Ermittelten und bedarf jetzt keiner weitern Erläuterung.

Es lässt sich beim Einleiten des durch Elektrisiren erzeugten Antozons in Wasser nicht dahin bringen, dass sämmtliches Antozon sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet; es ist immer nur ein Theil, der diese Verbindung eingeht, und zwar ein um so kleinerer Theil, wenn und je länger das Antozon vorher schon mit Wasserdampf

in Berührung war, je weiter es in dem Abklingen vorgeschritten ist. Wird das Antozon unter Wasser entwickelt, wie bei der Zersetzung des Bariumsuperoxyds z. B. durch Kohlensäure, so verbindet sich ein bei Weitem grösserer Theil desselben mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd; hier ist die Berührung des Antozons mit flüssigem Wasser so innig, dass es zur Verbindung kommen kann, bevor das Antozon mit Wasserdampf in Berührung kommt. Wird aber das trockne Antozon in immerhin sehr grossen Blasen durch Wasser geleitet, so kommen nur die an der Peripherie dieser Blasen befindlichen Antozontheilchen sofort in solche Berührung mit Wasser, dass Wasserstoffsuperoxyd entsteht, zwischen die übrigen verdampft Wasser, das Antozon wird feucht, bildet Nebel und büsst eben dabei an Anziehung zum Wasser ein.

Da in dem zuletzt erörterten Versuche das Wasser der beiden ersten Vorlagen nur mit Sauerstoff in Berührung kommt, so scheint die Frage nach etwaiger anderer Veränderung dieses Wassers, ausser der theilweisen Oxydation zu Wasserstoffsuperoxyd, überflüssig zu sein, weil die Gelegenheit zur Entstehung von etwas Anderm ausser Wasserstoffsuperoxyd mit den vorhandenen Elementen nicht gegeben zu sein scheint. Ich habe aber später, zunächst bei anderen Versuchen, gefunden, dass das destillirte Wasser, durch welches längere Zeit Ozon und Antozon hindurchgeleitet wurde, ausser der durch Wasserstoffsuperoxyd bedingten oxydirenden Eigenschaft noch eine andere eigenthümliche Eigenschaft besitzt, bei deren Entstehen das Antozon ganz unbetheiligt ist, welche vielmehr lediglich auf einer Veränderung beruhet, welche das Wasser durch die Wirkung des Ozons erleidet. Ich ziehe es vor, hierauf jetzt noch nicht weiter einzugehen, sondern erst bei Gelegenheit der Versuche, bei welchen ich auf diese sehr merkwürdige Wirkung des Ozons aufmerksam wurde.

Eine der wichtigsten Beziehungen des elektrisirten Sauerstoffs ist die zum freien Stickstoff, zu deren Untersuchung ich jetzt übergehe.

Leitet man den bis dahin möglichst trocknen elektrisir-

ten Strom atmosphärischer Luft direct aus der Ozonröhre durch destillirtes Wasser, 10—20 CC. etwa, so reagirt dasselbe, nachdem der Versuch bei kräftiger Elektrisirung 1—2 Stunden gedauert hat, schon sehr entschieden sauer, und diese saure Reaction nimmt zu, je länger man den Versuch fortsetzt.

Die Säure, welche sich in dem Wasser befindet, ist Salpetersäure. Reagirt das Wasser stark auf Lacmus, so braucht man nur einige Cubikcentimeter mit dem gleichen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure zu vermischen und nach dem Abkühlen concentrirte Eisenvitriollösung darauf zu giessen, um sofort die bekannte Reaction des Stickoxyds zu erhalten. Sind die Mengen der vorhandenen Salpetersäure noch gering, so dampft man die mit Kali neutralisirte Flüssigkeit zuvor ein. Ich will bei dieser Gelegenheit für alle in der Folge zu erwähnenden Proben auf Salpetersäure oder auf salpetrige Säure bemerken, dass alle dabei in Betracht kommenden Reagentien wiederholt auf ihre Reinheit von Salpetersäure und salpetriger Säure geprüft wurden.

Lässt man den elektrisirten Luftstrom eine zweite und dritte Wasservorlage durchsetzen, welche eben so viel Wasser enthalten, wie die erste, so findet man allerdings nach längerer Dauer des Versuchs auch in diesen geringe Mengen von Salpetersäure, doch ist bezüglich der Menge derselben ein ausserordentlich grosser Unterschied zwischen dem Wasser der ersten Vorlage einerseits und dem der zweiten und dritten anderseits, während durchaus nicht ein entsprechend grosser Unterschied in dem an sich sehr geringen Salpetersäuregehalt zwischen dem Wasser der zweiten und der dritten Vorlage stattfindet. Der Luftstrom führt da, wo er in die zweite Vorlage kommt, und da, wo er in die dritte kommt, ebenso wie beim endlichen Ausströmen noch viel Ozon und Antozon; da aber, wo der bis dahin trockne elektrisirte Luftstrom zum ersten Male mit Wasser in Berührung kommt, findet sich weitaus der grösste Gehalt an Salpetersäure, und relativ nur sehr kleine Mengen überall da, wo der vorher schon feuchte Luftstrom durch Wasser geht. Der Grund dieser Erscheinung bedarf natürlich noch weiterer

Untersuchung, doch mag sogleich daran erinnert werden, dass bezüglich der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds ganz analoge Erscheinungen beobachtet wurden, welche mit dem Abklingen des Antozons in ursächlichem Zusammenhange stehen.

Ausser der Salpetersäure enthält das Wasser auch, ebenso wie, wenn reiner elektrisirter Sauerstoff durchgeleitet wurde, Wasserstoffsuperoxyd. Neutralisirt man die Salpetersäure mit Kali, so zersetzt sich die neutrale Flüssigkeit mit verdünnter Jodkaliumlösung bei Zusatz von sehr wenig verdünnter Eisenvitriollösung. Neutralisirt man die Salpetersäure nicht, so kann die saure Flüssigkeit an sich zersetzend auf Jodkalium wirken, ohne Zusatz von Eisenvitriol, sofern ja, wie oben erörtert wurde, die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkalium auch durch Ansäuern der Mischung eingeleitet werden kann.

Bemerkenswerth ist, dass beim Durchleiten reinen elektrisirten Sauerstoffs durch Wasser mehr Wasserstoffsuperoxyd entsteht, als wenn unter sonst möglichst gleichen Umständen ein Strom elektrisirter atmosphärischer Luft durchgeleitet wird, unter welchen Umständen ausser Wasserstoffsuperoxyd auch Salpetersäure in dem Wasser angetroffen wird. — Mit Bezug auf einige der neuesten Mittheilungen Schönbein's, die noch bei anderer Gelegenheit zur Sprache kommen werden, war es nothwendig, das Wasser, in welchem die Salpetersäure sich fand, auch auf einen etwaigen Gehalt an salpetriger Säure und an Ammoniak zu untersuchen.

Wenn man ganz sicher ist, dass eine Flüssigkeit, wie die, um welche es sich hier handelt, keine Jodsäure und kein Wasserstoffsuperoxyd enthält, dann kann man daraus, dass dieselbe sich mit verdünnter reiner Jodkaliumlösung unter Jodausscheidung sofort auf Zusatz irgend einer verdünnten Säure zersetzt, auf die Gegenwart von salpetrigsaurem Salz, also, wenn andere Basen nicht zugegen sein können, auf die Gegenwart von salpetrigsaurem Ammoniak schliessen. Jodsäure ist nun allerdings in dem vorliegenden Falle völlig ausgeschlossen, dagegen ist die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in jenem die Salpetersäure enthalten-

den Wasser sicher, und somit würde höchstens dann aus der genannten Reaction, freilich auch nur sehr unsicher, auf salpetrige Säure zu schliessen sein, wenn die Zersetzung des Jodkaliums mit Hülfe von Säure bedeutend stärker wäre, als die auf Eisenvitriolzusatz, sofern nämlich salpetrige Säure mit Jodkalium durch Eisenvitriol in der Menge und unter den Umständen, wie derselbe die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds einleitet, durchaus nicht zersetzt wird. Dieser eben angedeutete quantitative Unterschied ist aber durchaus nicht vorhanden. Man könnte daran erinnern wollen, dass bei der Zersetzung der salpetrigen Säure mit Jodkalium Gasentwicklung, von Stickoxyd, stattfindet, nicht aber bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkalium: indessen wenn die Stickoxydentwicklung deutlich sichtbar sein soll, so muss es sich immer schon um verhältnissmässig bedeutende Mengen von salpetriger Säure handeln. Bei sehr kleinen Mengen kann also in der That die Zersetzung der angesäuerten Jodkaliumlösung ebensowohl von Wasserstoffsuperoxyd, wie von salpetriger Säure, wie auch von Jodsäure herrühren.

Auf die Gegenwart von salpetriger Säure in jener Wasserstoffsuperoxyd-haltigen Flüssigkeit musste also auf andere Weise geprüft werden. Da die salpetrigsauren Salze durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt werden und die freie salpetrige Säure dann durch Eisenvitriol reducirt wird, so müsste nach dem Eindampfen jener mit Kali übersättigten Flüssigkeit und nach Zusatz concentrirter Eisenvitriollösung zu der erkalteten Flüssigkeit beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Stickoxydreaction eintreten. Ich habe dies niemals beobachtet: die Stickoxydreaction trat immer nur ein bei Zusatz von viel concentrirter Schwefelsäure, was die Gegenwart von Salpetersäure, die Abwesenheit wenigstens merklicher Mengen von salpetriger Säure beweist.

Was die Gegenwart von Ammoniak in der in Rede stehenden Salpetersäure-haltigen Flüssigkeit betrifft, so habe ich auch davon keine Spur wahrgenommen. Ich habe dasjenige Reagens angewendet, welches von allen für Ammoniak empfohlenen das bei Weitem empfindlichste und zu-

gleich sicherste ist, nämlich die durch freies Kali stark alkalische Lösung des Jodkalium-Jodquecksilbers.[1]) Dasselbe zeigt, wie bekannt, schon so kleine Mengen von Ammoniak an, dass man freilich mit demselben schwache Ammoniakreaction fast in jedem Gefäss, welches eine Zeitlang im Laboratorium gestanden hat, noch dazu, wenn geraucht wird oder andere Ammoniakquellen vorhanden sind, erhält: stärker aber, als die dadurch veranlasste Reaction habe ich auch in jener Flüssigkeit dieselbe nicht erhalten. Somit habe ich wenigstens in meinen Versuchen keinen Grund zu der Annahme finden können, dass in dem Wasser, durch welches der elektrisirte Luftstrom geleitet wurde, noch eine andere Stickstoffverbindung, ausser der Salpetersäure, zugegen sei: die oxydirende Wirkung, welche dasselbe ausüben kann, verdankt es dem Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd.

Es müsste in der That auch sehr auffallend gewesen sein, wenn jene Flüssigkeit salpetrige Säure enthielte, denn das Ozon oxydirt, wie bereits durch Schönbein ermittelt wurde, die salpetrigsauren Salze sehr rasch zu salpetersauren, und ich habe mich gleichfalls davon überzeugt, dass das durch Elektrisiren erzeugte Ozon in meinen Versuchen sehr rasch bedeutende Mengen von salpetrigsaurem Ammoniak in salpetersaures Salz verwandelt, wenn man das Ozon durch die Lösung hindurchleitet. Bei dieser Oxydation der salpetrigen Säure ist das Antozon gar nicht betheiligt, sondern ganz allein das Ozon. Da nun der stark ozonhaltige Luftstrom durch jenes Wasser geht und beim Austritt noch reichlich Ozon enthält, welches im Stande ist, weiter vorgelegtes salpetrigsaures Salz rasch zu oxydiren, so war in der That gar nicht zu erwarten, dass salpetrige Säure in jener ersten Wasservorlage anzutreffen sein würde, denn wenn auch ursprünglich dieselbe sich vielleicht daselbst gebildet hatte, so musste sie sofort zu Salpetersäure oxydirt werden. Hierauf werde ich unten zurückkommen.

[1]) J. Nessler. Ueber das Verhalten des Jodquecksilbers und der Quecksilberverbindungen überhaupt zu Ammoniak und über eine neue Reaction auf Ammoniak. — Freiburg i. B. 1856.

Die nächste Frage musste nun die sein, ob die in der ersten Wasservorlage anzutreffende Salpetersäure in diesem Wasser entstanden war, oder ob sie aus der Röhre, in welcher die elektrischen Entladungen stattfinden, in das Wasser transportirt worden war. Es handelte sich ja um den alten Versuch von Cavendish in etwas veränderter Form, welcher bisher so gedeutet wurde, dass Salpetersäure aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft unter dem directen Einfluss der Elektricität gebildet werde. Da man nun aber weiss, dass unter dem Einfluss der Elektricität Ozon und Antozon entstehen, so musste man auch an die Möglichkeit denken, dass die Oxydation des freien Stickstoffs nicht durch eine directe Wirkung der Elektricität stattfinde, sondern secundär, nämlich durch das gebildete Ozon und Antozon, oder durch eins von beiden. Wenn aber diese Vermuthung richtig ist, so muss sich auch die in Rede stehende Salpetersäurebildung fern von den elektrischen Entladungen einleiten lassen. So war also nun die Frage zunächst, ob die Salpetersäure in jener Vorlage entstanden war, oder ob sie durch den Luftstrom in dieselbe hineingeführt war. Eine hieher gehörige sichere Antwort konnte offenbar daraus nicht entnommen werden, dass Spuren von Salpetersäure noch in einer zweiten und dritten Wasservorlage angetroffen wurden, denn auch dahin konnten diese kleinen Mengen möglicherweise nur transportirt worden sein.

Um die Frage zu entscheiden, kam es darauf an, das möglichst unveränderte Ozon und Antozon erst später, fern von ihrem Entstehungsorte, mit Stickstoff in Berührung zu bringen. Der Versuch wurde folgendermassen angestellt.

An die Ozonröhre schloss sich ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem gefirnissten Kork: durch die eine Bohrung wurde der trockne elektrisirte Sauerstoffstrom eingeleitet, durch eine zweite Bohrung ein Strom atmosphärischer Luft, also, worauf es hier allein ankam, Stickstoff; die dritte Bohrung führte zu einer zweiten Wasservorlage. Da nun der in das erste Kölbchen geleitete Stickstoff durchaus nicht durch Diffusion in die Ozonröhre gelangen durfte, so musste diese durch Flüssigkeit abgesperrt sein, und die Mischung

des elektrisirten Sauerstoffs mit dem Stikstoff durfte erst über oder innerhalb der Sperrflüssigkeit stattfinden. Wasser konnte als Sperrflüssigkeit dienen, wenn es zu erreichen war, dass das elektrisirte Sauerstoffgas möglichst genau in demselben Augenblicke mit dem Stickstoff in Berührung kam, in welchem es in Berührung mit Wasser kam. Zu diesem Zweck mündete das Röhrchen, welches den elektrisirten Sauerstoff leitete, unter dem Wasser im ersten Kölbchen mit etwas schräg abgeschnittenem Ende, so dass jede Luftblase an ein und derselben Stelle des Umfangs der Oeffnung sich losreissen musste. Das Röhrchen aber, welches den Stickstoff zuführte, mündete gleichfalls unter dem Wasser mit feiner vertical aufwärts gebogener Spitze, und diese Spitze wurde grade gegen die Stelle des Randes der Oeffnung des Sauerstoffröhrchens gerichtet, an welcher die Sauerstoffblasen zum Vorschein kamen. Nun konnte es durch passende Regulirung der Geschwindigkeit beider Gasströme leicht dahin gebracht werden, dass jede Sauerstoffblase sich sofort mit einer Blase atmosphärischer Luft vereinigte und beide zusammen als eine Blase in dem Wasser aufstiegen. So musste wenigstens die Mischung der beiden Gasströme unmittelbar nach dem Feuchtwerden des Sauerstoffs stattfinden, und der Eintritt von Stickstoff in die Gegend der elektrischen Entladungen war absolut unmöglich. Man kann die beiden Gasströme auch über Quecksilber zusammentreten lassen, indem man den Sauerstoff durch das Quecksilber leitet. Dies Verfahren ist aber nicht empfehlenswerth, weil, wenn die Gasmischung oberhalb des Quecksilbers nur sehr wenig Feuchtigkeit enthält, das Quecksilber durch das Ozon energisch oxydirt wird und mit der entstehenden Salpetersäure ein Salz bildet, wie ich noch bei anderer Gelegenheit erörtern werde. So würde denn dies Verfahren schon erfordern, den Luftstrom ebenso sorgfältig zu trocknen, wie den Sauerstoffstrom. Ich habe den Versuch nach der ersten Methode drei Male angestellt, und da er jedes Mal ein vollkommen zweifelloses Resultat gab, so hatte ich kein Bedürfniss nach einer andern Methode.

Es wurde nämlich jedes Mal in dem Wasser, in welchem

die Mischung des elektrisirten Sauerstoffs mit Stickstoff stattfand, Salpetersäure gefunden, so wie auch in der zweiten Wasservorlage. Das Wasser, welches in dem die beiden Wasservorlagen verbindenden Röhrchen sich abzusetzen pflegt, reagirte schon, nachdem der Versuch etwa eine Stunde gedauert hatte, entschieden sauer und gab sofort die Salpetersäurereaction.

Indessen war die Menge der bei diesem Versuch entstehenden Salpetersäure doch keinesweges so beträchtlich, wie dann, wenn elektrisirte Luft in Wasser geleitet wird, so wie in dem Versuch, von welchem ich ausging. Dies wird sich zwar einfach erklären lassen; doch könnte man daraus den Verdacht schöpfen, es möchte der Sauerstoffstrom nicht ganz rein von Stickstoff gewesen sein, und die Salpetersäure, welche sich nach Beendigung des Versuchs in den Wasservorlagen fand, resultire aus diesem Fehler. Obwohl ich, wie immer, die grösste Sorgfalt auf die Reinheit des Sauerstoffstroms verwendet hatte, so war es doch bei der Wichtigkeit der Frage, um die es sich handelte, nothwendig, den genannten Verdacht noch auf andere Weise auszuschliessen. — Da ich gesehen hatte, dass in dem in Rede stehenden Versuch die Salpetersäure nicht ausschliesslich in dem ersten Kölbchen allein sich vorfand, sondern auch weiterhin in dem feuchten Rohr, welches in die zweite Vorlage führte, so wie in dieser selbst noch Salpetersäure angetroffen war, so liess sich darauf ein Controlversuch gründen, vorläufig unter der Voraussetzung, dass diese in der zweiten Vorlage angetroffene Salpetersäure dahin nicht einfach durch den Luftstrom transportirt worden war.

Ich liess nämlich die Mischung des elektrisirten Sauerstoffs mit der atmosphärischen Luft nicht in der ersten Wasservorlage zu Stande kommen, sondern erst in der zweiten, wiederum so, dass kein Stickstoff dem Sauerstoffstrom entgegen in die erste Vorlage diffundiren konnte. Wenn nun die in den letzten Versuchen beobachtete Salpetersäure von einer Verunreinigung des Sauerstoffstroms herrührte, und hier derselbe Fehler stattfand, so musste sich jetzt auch Salpetersäure in dem ersten Kölbchen finden, und zwar sogar

vorzugsweise hier; wenn aber in diesem keine Salpetersäure gefunden wurde, dagegen dort, wo der Luftstrom sich dem Sauerstoffstrom zugemischt hatte, so war es zweifellos, dass die Salpetersäure erst da entstanden war, wo der elektrisirte Sauerstoff mit Stickstoff in Berührung gekommen war.

Wenn der Versuch bei starker Elektrisirung lange genug fortgesetzt wurde, so fand sich in dem Wasser der ersten Vorlage keine Spur von Salpetersäure, wohl aber enthielt das Wasser Salpetersäure, in welchem die Mischung des elektrisirten Sauerstoffs mit dem Stickstoff der atmosphärischen Luft stattgefunden hatte. Wie nach früheren Versuchen zu erwarten ist, tritt bei dieser letztgenannten Form des Versuches wiederum nicht so viel Salpetersäure auf, wie dann, wenn der elektrisirte Sauerstoff nicht früher mit Wasser in Berührung kommt, als mit Stickstoff.

Es ist somit bewiesen, dass der elektrisirte Sauerstoff den Stickstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren vermag, und dass dabei keine andere Wirkung der Elektricität betheiligt zu sein braucht. Welche Rolle die in den bisherigen Versuchen stets zugelassene Feuchtigkeit bei dieser Oxydation des Stickstoffs spielt, wird unten noch untersucht werden.

Der elektrisirte Sauerstoff nun, wie er in vorstehenden Versuchen mit dem Stickstoff in Berührung kam, besteht aus Ozon und Antozon, und es wird jetzt also näher untersucht werden müssen, ob die Oxydation des Stickstoffs unter den in Rede stehenden Bedingungen durch Ozon oder durch Antozon oder durch beide Sauerstoffzustände zugleich bewirkt wird.

Wenn man vom Antozon freies Ozon, wie es erhalten werden kann, indem man das Antozon vollständig abklingen lässt (vergl. oben), mit atmosphärischer Luft und mit wenig destillirtem Wasser noch so lange in Berührung lässt oder durch Wasser leitet, so bildet sich keine Spur von Salpetersäure, auch keine andere Oxydationsstufe des Stickstoffs: dasselbe Ozon besitzt aber noch alle seine ursprünglichen Eigenschaften, und unter diesen auch die, salpetrigsaure Alkalisalze zu salpetersauren zu oxydiren. Dass das Ozon

nicht im Stande sei, für sich allein den freien Stickstoff zu oxydiren, hat auch Schönbein bereits angegeben.

Ich schliesse daher, dass in obigen Versuchen das Ozon jedenfalls nicht allein bei der Salpetersäurebildung betheiligt ist; man kann es für wahrscheinlich halten, dass das Ozon für sich allein in sofern zu der Salpetersäurebildung beiträgt, dass es eine zuerst entstehende niedere Oxydationsstufe des Stickstoffs höher oxydirt, aber den ersten Act der Oxydation des freien Stickstoffs vollbringt das Ozon für sich allein nicht. Was sodann das Antozon betrifft, so habe ich bereits oben angegeben, dass, wenn man dasselbe desozonisirt, also für sich allein im Strom der atmosphärischen Luft durch Wasser leitet, nach meinen Beobachtungen ebenfalls weder Salpetersäure noch salpetrige Säure irgendwo nachzuweisen ist. Das durch Elektrisiren dargestellte Antozon, so wie es getrennt vom Ozon zu gewinnen ist, ist also auch nicht im Stande, den Stickstoff der Luft zu oxydiren, auch besitzt das Antozon in diesem Zustande nicht die Fähigkeit, salpetrigsaure Salze in salpetersaure zu verwandeln.

Somit bleiben zur Erklärung der Salpetersäurebildung in obigen Versuchen noch folgende Annahmen möglich. Man kann annehmen mit Rücksicht auf das aus früheren Versuchen bekannte Verhalten des Antozons, dass dasselbe nur im ursprünglichen Zustande, ehe es schon feucht wurde, im Stande sei, z. B. Stickoxyd oder eine andere Oxydationsstufe mit dem Stickstoff der Luft zu bilden, die dann sofort durch das Ozon höher oxydirt würde. Man kann zweitens annehmen, dass das Antozon im ursprünglichen Zustande den freien Stickstoff für sich allein sogar auf die höhere Oxydationsstufe zu bringen vermöge, so dass das Ozon dabei ganz unbetheiligt sein würde. Man kann drittens annehmen, dass die Oxydation des freien Stickstoffs nur durch gleichzeitige Wirkung des Ozons und Antozons stattfinde, während keines dieser beiden für sich allein im Stande sei, mit dem freien Stickstoff eine Verbindung einzugehen.

Ich habe es absichtlich vermieden, in diesen möglichen Annahmen die Salpetersäure als das schliesslich bei der nach einer dieser Annahmen erfolgenden Oxydation des freien

Stickstoffs entstehende Product zu bezeichnen, denn auch ohne dass bestimmte Versuche vorliegen, die unten zur Sprache kommen werden, müsste man an die Möglichkeit denken, dass unter Betheiligung des Ozons und Antozons zunächst Untersalpetersäure entstehen könnte, sofern diese beim Zusammentreffen mit Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure zerfallen kann, welche letztere wiederum leicht durch Ozon gleichfalls zu Salpetersäure oxydirt werden würde. Es wird sich unten ergeben, dass in der That zunächst Untersalpetersäure entsteht.

Die zweite der drei möglichen Annahmen, wornach das Ozon ganz unbetheiligt sein sollte bei der Oxydation des Stickstoffs bis zu Untersalpetersäure, wie ich nach späteren Versuchen sogleich anticipiren will, darf wohl als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden; denn da das Ozon ganz sicher für sich allein im Stande ist, salpetrige Säure zu Salpetersäure zu oxydiren, nicht aber das Antozon, so ist es mit Rücksicht auf so viele von Schönbein beigebrachte analoge Fälle wohl wahrscheinlich, dass überhaupt der Sauerstoff, durch dessen Gehalt sich die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs von den niederen, zunächst der salpetrigen Säure unterscheiden, unter allen Umständen Ozon und nicht Antozon ist oder bei dem Eintritt in die Verbindung gewesen ist. Die blosse Wahrscheinlichkeit genügt aber nicht, und ich werde unten im Stande sein, eine bestimmte, in dem gleichen Sinn redende Thatsache beizubringen. Indem ich deshalb von dieser Annahme absehe, so bleiben die beiden Annahmen übrig, durch welche beiden Sauerstoffzuständen, dem Ozon und Antozon, eine Rolle bei der Oxydation des freien Stickstoffs, so wie sie in obigem Versuche erfolgt, vindicirt wird. Diese beiden Annahmen unterscheiden sich dadurch, dass nach der erstern das Antozon für sich zuerst den Stickstoff auf eine gewisse Oxydationsstufe bringt, welche dann durch gleichfalls für sich erfolgende Wirkung des Ozons erhöhet wird, während nach der zweiten Annahme das Antozon die genannte Wirkung nur ausübt, sofern die Wirkung des Ozons zur Seite steht, also die Oxydation mit einem Schlage unter Zusammenwirken beider geschieht; mit

beiden Annahmen ist die Ansicht vereinbar, dass das Ozon und das Antozon verschiedene Rollen bei der Untersalpetersäurebildung haben, dass sie bestimmte, gesetzmässig verschiedene Stellungen in dem Product der Oxydation einnehmen.

Es handelt sich also wesentlich nur noch darum, ob das Antozon im ursprünglichen Zustande auch für sich allein sich mit dem freien Stickstoff verbinden kann, oder ob dies nur dann geschieht, wenn das gleichzeitig vorhandene Ozon die Möglichkeit gewährt zur sofortigen höhern Oxydation der durch das Antozon bewirkten Oxydationsstufe des Stickstoffs.

Dass eine derartige, so zu sagen inducirende Wirkung Seitens des Ozons stattfinde, geht, glaube ich, aus folgender Ueberlegung hervor. Wenn der elektrisirte Luftstrom durch zwei Wasservorlagen geleitet wird, so findet man allerdings, wie angegeben, bei weitem mehr Salpetersäure in der ersten, als in der zweiten, aber bei übrigens günstigen Versuchsbedingungen fehlt doch die Salpetersäure keinesweges in der zweiten Wasservorlage, und wenn man hinter die zweite einen trocknen Kolben bringt, durch welchen man den nebeligen ozonhaltigen Luftstrom schliesslich gehen lässt, so dass sich in diesem das Wasser des Nebels zum Theil absetzt, so findet man sogar saure Reaction dieser Wassertröpfchen, die von Salpetersäure herrührt. Wenn nun diese in den späteren Vorlagen auftretende Salpetersäure nicht etwa in dem Nebel aus dem ersten Kölbchen nur mitgeführt und dorthin transportirt wurde, sondern an Ort und Stelle entstand, so würde daraus zu schliessen sein, dass es zu der unter Mitwirkung des Ozons und Antozons stattfindenden Salpetersäurebildung nicht nothwendig ist, dass das Antozon noch im ganz ursprünglichen Zustande sich befinde, sondern dass es auch in dem bereits seit einer Weile feuchten Zustande, also während des Abklingens, noch zu der Oxydation des Stickstoffs beizutragen geeignet sei. Dies würde dann analog den Beziehungen des Antozons zum Wasser sein, und es würde den dabei stattfindenden Verhältnissen ebenfalls entsprechen, dass die Beziehungen des Antozons zum Stickstoff zwar nicht mit einem Schlage dadurch ganz aufgehoben

sind, dass das Antozon Wasserdampf anzog, aber doch sehr erheblich dadurch geschwächt sind.

Es lässt sich nun in der That beweisen, dass die in obigem Versuch in der zweiten und dritten Vorlage auftretende Salpetersäure jedenfalls nicht ausschliesslich dahin nur transportirt wurde. Folgender, einem frühern Versuche ganz ähnliche Versuch beweist direct, dass das mit Wasserdampf gesättigte Antozon, obwohl geschwächt, doch noch geeignet ist, bei Gegenwart des Ozons zur Oxydation des Stickstoffs das Seinige beizutragen. Lässt man den Strom reinen elektrisirten Sauerstoffs zuerst durch zwei Wasservorlagen gehen und darauf den nebeligen ozonhaltigen Strom durch einen offenen, sich in der Atmosphäre communicirenden Kolben, so lassen also mit den in diesem Kolben sich absetzenden Wassertröpfchen Spuren von Salpetersäure nachweisen. Diese müssen an Ort und Stelle entstanden sein, und also muss das bereits feuchte, im Abklingen begriffene Antozon dabei mitgewirkt haben. Für das Gelingen dieses und aller ähnlichen Versuche, in denen Ozon und Antozon feucht neben einander belassen werden, und es doch darauf ankommt, das Antozon noch auf seine Wirksamkeit zu untersuchen, ist es, wie aus Früherm bereits bekannt ist, durchaus nöthig, vor Allem sehr stark zu elektrisiren und die übrigen gleichfalls bekannten Massregeln zu treffen. Nun wurde bereits mehrfach hervorgehoben, dass das feuchte, im Abklingen begriffene Antozon für sich allein, nämlich so, wie es nach der Desozonisation des Luftstroms durch Pyrogallussäure oder Jodkalium erhalten wird, in welchem Zustande es noch nicht ein Mal so weit im Abklingen vorgeschritten ist, wie es in obigem Versuch da der Fall ist, wo noch Spuren von Salpetersäure gebildet werden, nicht im Stande ist, den Stickstoff zu oxydiren, und somit muss ich schliessen, dass die Gegenwart des Ozons es bedingt, wenn das schon im Abklingen begriffene Antozon noch oxydirend auf den Stickstoff mitwirkt, dass also das Ozon, sofern es die weitere Oxydation zu Untersalpetersäure übernimmt, die Wirkung des Antozons, die vielleicht in der Bildung von Stickoxyd besteht, so zu sagen inducirt. Wenn aber dieses da stattfindet,

wo das Antozon nicht mehr im ursprünglichen Zustande sich befindet, sondern schon im Abklingen begriffen ist, so ist es jedenfalls ein vollkommen berechtigter Schluss, dass dasselbe stattfindet da, wo das Antozon im noch ursprünglichen Zustande sich bei der Oxydation des Stickstoffs zu Untersalpetersäure betheiligt. Aber es folgt allerdings nicht mit Nothwendigkeit, dass das Antozon im ursprünglichen Zustande nicht auch an und für sich, ohne inducirende Wirkung des Ozons, im Stande sei, den freien Stickstoff etwa zu Stickoxyd zu oxydiren.

Ob dem so ist oder nicht, lässt sich bei dem durch Elektrisiren dargestellten Antozon nicht entscheiden; denn dasselbe kann nicht im ursprünglichen Zustande vom Ozon isolirt werden, sondern immer nur in einem Zustande, in welchem es wenigstens aller Wahrscheinlichkeit nach schon viel von seiner ursprünglichen Energie eingebüsst hat. Die Untersuchung müsste also mit dem aus völlig reinem Bariumsuperoxyd entwickelten Antozon angestellt werden. Einige vorläufige Versuche, wie ich sie bisher hierüber nur anstellen konnte, haben mir kein entscheidendes Resultat geliefert; doch wird es nothwendig sein, mit grösseren Massen völlig reinen Bariumsuperoxyds die Untersuchung wieder aufzunehmen: es fehlte mir nicht an Andeutungen dafür, dass das Antozon im ursprünglichen Zustande allerdings auf den freien Stickstoff zu wirken vermag. Ich muss diese Frage vorläufig offen lassen und beschränke mich darauf, nachgewiesen zu haben, dass bei der Oxydation des Stickstoffs durch elektrisirten Sauerstoff, bei der zunächst Untersalpetersäure auftritt (vergl. unten), jedenfalls das Ozon und das Antozon betheiligt sind: es wird erst Aufgabe künftiger Untersuchungen sein müssen, die Rollen festzustellen, welche beide bei diesem Oxydationsacte haben. Sehr wahrscheinlich aber ist es, dass der Sauerstoff des Stickoxyds Antozon ist, die beiden Sauerstoffatome, welche hinzukommen, um Untersalpetersäure zu bilden, dagegen Ozon: das Ozon für sich bildet kein Stickoxyd; die oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure spricht dafür, dass sie Ozon enthält; salpetrige Säure wird durch Ozon zu Salpetersäure oxydirt,

somit ist auch das die Untersalpetersäure und endlich auch das die Salpetersäure characterisirende Sauerstoffatom Ozon. Sind aber die drei Säuren des Stickstoffs durch Ozon gebildet, und betheiligt sich das Antozon doch jedenfalls bei jener durch elektrisirten Sauerstoff stattfindenden Untersalpetersäurebildung, so bleibt für das Antozon nur der Platz und die Rolle, welche der Sauerstoff im Stickoxyd hat, und dies wird um so wahrscheinlicher, weil das Ozon kein Stickoxydul und kein Stickoxyd bildet. Auch Schönbein betrachtet aus anderen Gründen die Untersalpetersäure als Stickoxyd mit 2 Atomen Ozon verbunden. Ich hebe noch besonders hervor, dass sich bei der Rolle, welche das Antozon bei der durch elektrisirten Sauerstoff stattfindenden Oxydation des freien Stickstoffs hat, wiederum, wie zu erwarten und wie in allen anderen bisher erörterten Beziehungen des Antozons, der allmähliche Verlust, das Abklingen, der Antozon-Eigenschaft des Sauerstoffs zeigt. So wie nur das bis dahin trockne, noch nicht im Abklingen begriffene Antozon das Wasser energisch anzieht, sei es, dass Wasserstoffsuperoxyd oder Nebel gebildet wird, und diese Anziehung sich im feuchten Zustande nach und nach verliert, so findet auch da, wo das bis dahin trockne Antozon mit Ozon zusammen auf den freien Stickstoff wirkt, vornehmlich die Oxydation des Stickstoffs statt und in bedeutend geringerem Masse da, wo das Antozon vorher schon feucht wurde und im Abklingen begriffen ist. Ist das Antozon völlig abgeklungen, so ist es gewöhnlicher Sauerstoff, dieser aber mit Ozon zusammen wirkt auf den Stickstoff nicht.

Da, wie schon hervorgehoben wurde, in den bisherigen Versuchen über die Salpetersäurebildung überall da, wo auf das Stattfinden der Oxydation des Stickstoffs geprüft werden sollte, Wasser zugelassen war, so würde nun zu untersuchen sein, ob die Gegenwart von Wasser von Einfluss oder gar nothwendig ist zur Oxydation des freien Stickstoffs durch elektrisirten Sauerstoff. Es erscheint aber zweckmässig, hier zuvor die Mittheilung einiger Versuche einzuschalten über den Einfluss zweier Momente auf die übrigens unter den bisherigen Bedingungen stattfindende

Salpetersäurebildung, nämlich über den Einfluss der Gegenwart einer Basis und über den Einfluss der Erwärmung des Wassers, in welchem bei obigen Versuchen die Salpetersäure angetroffen wurde.

Wenn man den elektrisirten Luftstrom statt durch reines Wasser durch verdünnte Kalilauge leitet, so bildet sich in der gleichen Zeit und unter sonst möglichst gleichen Umständen mehr Salpetersäure, als in dem reinen Wasser. Diesen die Salpetersäurebildung in der Vorlage befördernden Einfluss der Gegenwart einer Basis habe ich besonders deutlich bei der zweiten Vorlage beobachtet. Wenn diese reines Wasser enthält, so pflegt, wie oben bemerkt, die Menge der darin sich vorfindenden Salpetersäure immer nur sehr gering zu sein: hier nun, wo an sich die Bedingungen zur Salpetersäurebildung schon sehr ungünstig sind, gegenüber der ersten Vorlage, sofern das Antozon schon im Abklingen begriffen ist, bemerkte ich in höherem Grade einen befördernden Einfluss der Gegenwart freien Kalis.

Wenn man den elektrisirten Luftstrom der Reihe nach leitet durch eine erste Wasservorlage, eine zweite Wasservorlage, dann durch concentrirte Jodkaliumlösung und endlich noch einmal durch Wasser, so erscheinen, wenn stark elektrisirt wird, und der Aufenthalt des Luftstroms innerhalb der Vorlagen nicht zu lange dauert (vergl. oben), über dem letzten Wasser noch Nebel, zum Zeichen, dass hier noch Antozon vorhanden ist. Erwärmt man nun das Wasser der ersten Vorlage, während das der zweiten gekühlt wird, so bemerkt man, dass die Nebel über dem letzten Wasser schwächer werden und endlich ganz verschwinden. Es gelangt jetzt also kein Antozon mehr bis an das Ende der Leitung, es verschwindet mehr Antozon innerhalb der Vorlagen, als wenn überall niedere Temperatur herrscht. Ein ähnlicher Versuch wurde schon oben mitgetheilt. Auch die Menge des in's Jodkalium gelangenden Ozons ist geringer, wenn der elektrisirte Luftstrom durch Wasser von etwa 80 ° C. geht. Es wurde dies oben auf ein rascheres Abklingen, eine raschere gegenseitige Ausgleichung von Antozon und Ozon bezogen, und das ist vollkommen gerecht-

fertigt, weil die Erscheinung ebenso eintritt bei einem reinen Sauerstoffstrom. Wenn aber Stickstoff zugegen ist, dann erfolgt unter den genannten Umständen in dem erwärmten Wasser der ersten Vorlage auch stärkere Salpetersäurebildung, als unter sonst möglichst gleichen Umständen in diesem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Die Wärme befördert wesentlich die Oxydation des Stickstoffs durch den elektrisirten Sauerstoff, ein Ergebniss, welches sich fernerhin noch in sehr frappanter Weise bestätigen und von grosser Wichtigkeit werden wird. Unter denselben Umständen, unter denen bei Abwesenheit von Stickstoff sowohl, wie bei Gegenwart desselben Ozon und Antozon verschwinden, unter gegenseitiger Einwirkung auf einander, entsteht bei Gegenwart von Stickstoff auch Salpetersäure, vorausgesetzt, dass das Antozon noch nicht weit im Abklingen vorgeschritten ist, und so stimmt die zuletzt mitgetheilte Erfahrung wiederum damit überein, dass, wie oben schon bemerkt wurde, für alle Versuche, bei denen es auf Darstellung von möglichst mächtigen Antozonnebeln abgesehen ist, niedere Temperatur bei übrigens gleichen Umständen günstiger ist, als höhere Temperatur.

Ich nehme jetzt die Frage wieder auf, ob zur Oxydation des freien Stickstoffs durch den elektrisirten Sauerstoff die Gegenwart von Wasser, Wasserdampf nothwendig ist, oder nicht. Hier liegt eine Angabe Schönbein's[1]) aus neuerer Zeit vor. Derselbe sagt: Lässt man mit Hülfe eines kräftigen Inductionsapparats durch ein trocknes Gasgemenge, in welchem auf ein Mass Stickstoff 4—5 Masse Sauerstoff kommen, elektrische Funken schlagen, so treten bald im Versuchsgefässe Dämpfe auf, welche schon durch Farbe und Geruch deutlich genug als Untersalpetersäure sich zu erkennen geben, und die nicht wieder verschwinden, wie lange auch darin das Funkenspiel andauern mag. War Wasser in dem Versuchsgefäss, so traten die Dämpfe der

[1]) Ueber die Bildung der Salpetersäure und der Nitrate aus gewöhnlichem Sauerstoff und Stickstoff unter den Einfluss der Elektricität. — Baseler Verhandlungen. III, 2. p. 209.

Untersalpetersäure nicht auf, dagegen erhielt dann das Wasser einen Gehalt an Salpetersäure und, wie Schönbein aus der mit diesem Wasser stattfindenden Zersetzung des Jodkaliums schliesst, anfänglich auch an $NO_3 + HO$, welche jedoch bei längerer Dauer des Versuchs wieder verschwand. Schönbein schloss aus diesen Beobachtungen, dass unter der Einwirkung der Elektricität auf jenes trockne Gasgemenge Untersalpetersäure entsteht, und da er nun der Meinung war, es entstehe beim Elektrisiren des Sauerstoffs nur Ozon, das Ozon aber nach seinen früheren Beobachtungen nicht oxydirend auf freien Stickstoff wirkt, so kommt Schönbein auf die Vermuthung, die Elektricität möchte, vielleicht auch unter gleichzeitiger Einwirkung Seitens des Ozons, den Stickstoff so afficiren, dass derselbe geneigt werde, sich durch das Ozon oxydiren zu lassen, wie er denn überhaupt die Annahme allotropischer Zustände des Stickstoffs nicht für unwahrscheinlich hält.

Zunächst ist es nothwendig festzustellen, auf welche Weise Schönbein in diesen Versuchen die Elektrisirung des Gasgemenges vornahm. Eine Angabe darüber findet sich nicht; schon deshalb würde man annehmen dürfen, dass Schönbein elektrische Entladungen zwischen metallischen Spitzen, wahrscheinlich Platinspitzen stattfinden liess, denn das ist das bisher gebräuchliche Verfahren; wohl keinenfalls liess Schönbein die Entladungen zwischen schlechten Leitern stattfinden, wie das in Siemens' und v. Babo's Apparat der Fall ist, denn dieses noch neue Verfahren würde Schönbein erwähnt haben, auch würde er nicht von einem Funkenspiel geredet haben, welches bei letzterem Verfahren, wenn keine Zertrümmerung erfolgt, nicht stattfindet, und endlich würde Schönbein das, was er beschreibt, gar nicht beobachtet haben, wenn er nicht hätte zwischen metallischen, wahrscheinlich Platinspitzen Funken überschlagen lassen. Ich fand Schönbein's Angaben vollkommen bestätigt. Bei der Wiederholung der Versuche bediente ich mich zunächst einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von 3—4 Zoll Länge und von der Weite der dickeren Verbrennungsröhren, durch deren

Wand zwei Platindrähte eingeschmolzen waren, zwischen deren bis auf 1 Cm. Abstand zu bringenden Spitzen die Funken desselben Inductors überspringen mussten, dessen ich mich zu den übrigen Versuchen bediente. Ich fand nun keinen merklichen und keinen für diese Untersuchung in Betracht kommenden Unterschied bei Anwendung eines an Sauerstoff reichern Gasgemenges und bei Anwendung atmosphärischer Luft, und so habe ich mich denn der letztern bedient. Verschliesst man die bezeichnete, mit nicht absichtlich getrockneter, also feuchter atmosphärischer Luft gefüllte Röhre mit einem lackirten Kork, und lässt man, ohne dass mehr Wasser zugegen ist, als der Wasserdampfgehalt der Luft, die Funken überschlagen, so tritt, wie es Schönbein angiebt, alsbald in ansehnlicher Menge der gelbgrüne Dampf der Untersalpetersäure auf. Ist tropfbar flüssiges Wasser zugegen, so erscheinen die Dämpfe der Untersalpetersäure nicht, wohl aber wird das Wasser rasch sauer und enthält dann Salpetersäure und ausserdem salpetrige Säure. Bei und nach diesem Versuch ist durchaus kein Ozongehalt in der Luft des Röhrchens wahrzunehmen, ebenso wenig sind Antozonnebel sichtbar zu machen. Auch wenn man nicht ein abgeschlossenes feuchtes Luftvolumen, sondern einen Strom feuchter Luft in dem Röhrchen in der in Rede stehenden Weise elektrisirt und durch Wasser leitet, erhält man nur Salpetersäure und salpetrige Säure, kein Ozon und Antozon; leitet man den Strom nicht durch Wasser, so kommt auch nur Untersalpetersäure zum Vorschein.

Es ist nun nach früheren Versuchen von de la Rive, Frémy und Becquerel, Marchand u. A. vollkommen sicher und bedarf keiner weiteren Bestätigung, dass wenn zwischen Platinspitzen elektrische Funken durch reines Sauerstoffgas schlagen, ebensowohl Ozon entsteht, wie bei den sogenannten stillen Entladungen in Siemens' und v. Babo's Apparat. Ich werde aber noch den Beweis dafür beizubringen haben, dass auch Antozon entsteht, wenn Funken zwischen Platinspitzen überspringen. Ich füllte eine längere mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehene Glasröhre über Quecksilber oder über Wasser mit reinem

Sauerstoff und führte dann an einem Draht einen grössern feuchten Jodkaliumkrystall so ein, dass derselbe sich in unmittelbarer Nähe der Platinspitzen befand. Das beim Elektrisiren entstehende Ozon wird dann sofort von dem Jodkalium absorbirt, und es erheben sich in der Umgebung des Krystalls dicke weisse Nebel, welche bei längere Zeit fortgesetztem Versuch nach und nach die Röhre anfüllen. Dass diese Nebel, welche natürlich zu ihrer Bildung Feuchtigkeit bedürfen, Antozonnebel sind, unterliegt keinem Zweifel. Der einzige Einwand, den man etwa machen könnte, wäre der, dass es gewöhnlicher sich verdichtender heisser Wasserdampf sein könnte, in sofern allerdings starke Erhitzung stattfindet beim Ueberschlagen der Funken zwischen dünnen Platinspitzen: wäre dem so, so müsste der Nebel auch ohne Gegenwart des Jodkaliums entstehen, und ausserdem könnte er sich auch nicht nach Aufhören des Funkenspiels so lange in den kälteren Theilen der Röhre halten. Es tritt keine Spur von Nebel auf, wenn man das feuchte Sauerstoffgas, auch bei Gegenwart von flüssigem Wasser, in nächster Nähe des Funkenspiels ohne Gegenwart von Jodkalium elektrisirt. Es ist, wie bemerkt, sogar nothwendig, das das Ozon absorbirende Jodkalium sehr nahe der Gegend, wo die Entladungen stattfinden, zu bringen, wenn die Nebel entstehen sollen, weil sonst der Wasserdampf sofortige Ausgleichung von Ozon und Antozon vermittelt, so dass von beiden nur Spuren oder Nichts wahrzunehmen ist. Diesen Versuch habe ich wiederholt auch mit unter der Röhre selbst elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff vorgenommen, und damit ist also der äussersten Anforderung bezüglich der Reinheit des Sauerstoffs Genüge geleistet, worauf im ersten Abschnitt verwiesen wurde. Es versteht sich wohl von selbst, dass, wenn man einen Strom reinen trocknen Sauerstoffs mittelst des Funkenspiels zwischen Platinspitzen elektrisirt, anstatt in v. Babo's Apparat, gleichfalls Ozon und Antozon in der bekannten Weise isolirt erhalten werden können.

Wird atmosphärische Luft mittelst zwischen Platinspitzen überspringenden Funken elektrisirt bei Gegenwart von Feuch-

tigkeit, so lassen sich die Antozonnebel gleichfalls zur Anschauung bringen. Es kommt nur darauf an, die Einrichtung so zu treffen, dass das Ozon sofort beim Entstehen energisch absorbirt werden kann: geschieht dies nicht, so findet Oxydation des Stickstoffs statt, und dann sind Ozon und Antozon verschwunden. Der Versuch gelingt leicht folgendermassen. Eine Glasröhre ist am untern zugeschmolzenen Ende mit einem vertical in die Höhe gerichteten eingeschmolzenen Platindrahte versehen. Derselbe ragt eine Strecke weit in die Röhre hinein und wird bis nahe an die Spitze entweder mit eben zerfliessenden Jodkaliumkrystallen oder mit ganz concentrirter Lösung von Jodkalium umgeben. Der andere Platindraht wird von oben in die Röhre eingesenkt. Beim Elektrisiren entstehen Nebel, besonders wenn an der Wand der Röhre sich noch Wassertropfen befinden. Bei Anstellung dieses Versuchs wird man finden, dass mehr Nebel entstehen, überhaupt der Versuch leichter gelingt, wenn man die Funken nicht direct zwischen den Spitzen überspringen lässt, sondern wenn man den obern Draht der mit Jodkaliumlösung benetzten Wand nähert, so dass die Funken von mehren Punkten des obern Drahts zunächst an die Glaswand überspringen, wo aber wiederum Jodkaliumlösung sofort das Ozon absorbiren muss. Die Erklärung dafür, dass bei dieser Modification des Versuchs stärkere Nebel entstehen, wird sich später ergeben.

Es entsteht also, wie von vorn herein wohl nicht zu bezweifeln war, auch beim Elektrisiren des Sauerstoffs mittelst Platinspitzen Ozon und Antozon, und weitere Belege dafür werden sich später noch ergeben. Somit sind also zunächst die beiden Momente, welche bei den obigen Versuchen als nothwendig für die Oxydation des freien Stickstoffs gefunden wurden, nämlich die Gegenwart von Ozon und von Antozon, auch vorhanden, wo beim Elektrisiren feuchter Luft mittelst Platinspitzen so energische Oxydation des Stickstoffs zu Untersalpetersäure stattfindet. Bei diesem Versuch erscheint nun, wenn man das Ozon nicht absorbirt werden lässt, als Resultat nur Untersalpetersäure, resp. bei Gegenwart von tropfbar flüssigem Wasser Salpetersäure und

salpetrige Säure, von Ozon und Antozon ist keine Spur wahrzunehmen, und nach dem bereits Mitgetheilten wird man schliessen müssen, dass sämmtliches ursprünglich entstehende Ozon und Antozon zur Oxydation von Stickstoff in diesem Versuch verwendet werden.

Schönbein hat nun behauptet, dass auch beim Elektrisiren des trocknen Stickstoff-haltigen Gasgemenges Untersalpetersäure entstehe. Es ist nicht angegeben, ob in der That absolute Trockenheit gemeint ist, und da ich bei den früheren Versuchen den bedeutenden Einfluss schon sehr geringer Mengen Wasserdampfs auf das Verhalten des Ozons und Antozons, wenn dieselben neben einander vorhanden sind, kennen gelernt hatte, wie oben mitgetheilt ist, so hielt ich es für möglich, dass Schönbein vielleicht nicht den äussersten Grad der Trockenheit gemeint hatte, auf welchen es hier in der That ankommt. In der Vermuthung, es möchte die Feuchtigkeit bei Gegenwart von Stickstoff Bedingung dafür sein, dass unter Verschwinden des freien Ozons und Antozons Oxydation des Stickstoffs stattfindet, so wie beim Elektrisiren reinen Sauerstoffs die Feuchtigkeit Bedingung ist, wenn sich Ozon und Antozon ausgleichen und ebenfalls verschwinden, während sie trocken neben einander existiren können, versuchte ich es, ob es nicht durch möglichste Trockenheit der atmosphärischen Luft dahin zu bringen sei, dass statt Untersalpetersäure als Resultat des Elektrisirens mittelst Funkenspiel Ozon und Antozon erhalten würden.

Unter Anwendung der grössten Sorgfalt für Trocknung und Trockenerhaltung (bis über die Region der elektrischen Entladungen hinaus) eines durch die Röhre mit Platinspitzen geleiteten Luftstroms ist mir dies in der That gelungen, zwar nach vielen vergeblichen Versuchen, statt Untersalpetersäure das Ozon und Antozon zu erhalten. Warum dies so schwer gelingt gegenüber dem entsprechenden Versuch mit dem Apparat v. Babo's, wird unten seine Erklärung finden.

Somit muss ich behaupten, dass bei völliger Abwesenheit jeder Spur von Wasserdampf die Oxydation des freien

Stickstoffs durch den elektrisirten Sauerstoff, überhaupt beim Elektrisiren mittelst des Funkenspiels zwischen Platinspitzen, nicht stattfindet; es ist aber beim Elektrisiren mittelst der Spitzen schon eine sehr geringe Menge von Feuchtigkeit hinreichend, dass die Oxydation zu Untersalpetersäure unter völligem Verschwinden des sonst erscheinenden Ozons und Antozons stattfinde. Beim Elektrisiren in dem Apparat von Babo's, in welchem kein Funkenspiel stattfindet, ist es viel leichter, den Versuch so einzurichten, dass man keine Spur von Untersalpetersäure in dem Luftstrom (bevor er durch Wasser geleitet wurde) erhält, sondern nur Ozon und Antozon. Um hierauf zu prüfen, ist es gut, schwach zu elektrisiren, damit nicht zu viel Ozon und Antozon entsteht: der Versuch wird dann demjenigen vergleichbarer, in welchem mittelst Funkenspiel elektrisirt wird, denn dabei entsteht viel weniger Ozon und Antozon, als beim Elektrisiren unter sogenannten stillen Entladungen, was unten seine Erklärung finden wird.

Beim Elektrisiren unter sogenannten stillen Entladungen hat die Gegenwart kleiner Mengen von Wasserdampf viel weniger Einfluss zur Oxydation des Stickstoffs durch den elektrisirten Sauerstoff, als beim Elektrisiren mittelst Funkenspiel. Ich werde auf diesen sehr bemerkenswerthen Unterschied sogleich näher eingehen.

Zuvor will ich daran erinnern, dass das zuletzt gewonnene Ergebniss, dass nämlich der freie Stickstoff durch den elektrisirten Sauerstoff nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit oxydirt wird, sich an die zuerst durch Frémy und Becquerel bestimmt ausgesprochene Erfahrung anschliesst, dass nämlich auch die Metalle u. s. w. durch das Ozon nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit oxydirt werden. Der Wasserdampf hat bei der Oxydation des freien Stickstoffs durch Ozon und Antozon zu Untersalpetersäure, wie es scheint, nur die Rolle, die Vereinigung zu vermitteln, so zu sagen den Weg, die Brücke zu bilden, auf welcher der Stickstoff und der elektrisirte Sauerstoff zu einander gelangen können, ebenso wie der feuchte Zustand es bedingt, dass Ozon und Antozon, auch bei Abwesenheit von Stickstoff, auf einander

wirken, sich rasch ausgleichen, während sie im trocknen Zustande wenigstens sehr lange unverändert neben einander existiren können.

Der Versuch, von welchem ich bei der Untersuchung der Oxydation des Stickstoffs ausging, der nämlich, in welchem der in v. Babo's Röhre elektrisirte möglichst trockne Luftstrom durch Wasser geleitet wurde, und dann in diesem Wasser Salpetersäure angetroffen wurde, ist jetzt erst völlig übersichtlich geworden. Nachdem nämlich festgestellt ist, dass der elektrisirte Sauerstoff auf den trocknen Stickstoff nicht wirkt, so kann behauptet werden, dass sämmtliche Salpetersäure, welche in der Vorlage angetroffen wird, erst in dieser entstanden ist, und da nun der Versuch mit Elektrisirung mittelst Funkenspiel ergab, dass Untersalpetersäure zunächst bei der durch Ozon und Antozon erfolgenden Oxydation des feuchten Stickstoffs entsteht, so ist anzunehmen, was oben bereits anticipirt wurde, dass auch in der Vorlage bei dem andern Versuch zuerst Untersalpetersäure entsteht, die aber sofort beim Zusammentreffen mit dem tropfbar flüssigen Wasser, in dem sie sich auflöst, in Salpetersäure und salpetrige Säure zerfällt, welche letztere von dem in reichlicher Menge noch vorhandenen Ozon sofort zu Salpetersäure gleichfalls oxydirt wird. Wenn in dem Rohr mit eingeschmolzenen Platindrähten Wasser ist während der Elektrisirung, so geschieht gleichfalls, wie Schönbein es angab, dies Zerfallen der Untersalpetersäure, aber die dabei entstehende salpetrige Säure wird nicht so rasch weiter oxydirt, theils weil es bei der hier weit energischeren Untersalpetersäurebildung an Ozon dazu fehlt, theils auch, weil der elektrisirte Sauerstoff nicht durch die Flüssigkeit hindurch geleitet wird, sondern sich nur darüber befindet.

Es sind nun aber noch nicht alle eigenthümlichen Erscheinungen aufgeklärt, welche bei der Elektrisirung feuchter atmosphärischer Luft mittelst Funkenspiel zwischen Platinspitzen auftreten. Ein bereits oben angedeuteter bemerkenswerther Unterschied zeigt sich bei diesem Versuch gegenüber dem Versuche, in welchem gleichfalls feuchte Luft in dem Apparat von v. Babo oder von Siemens elektrisirt

wird. Unter den Umständen nämlich, unter welchen bei Funkenspiel sämmtliches Ozon und Antozon unter sehr starker Untersalpetersäurebildung verschwindet, findet bei der andern Art der Elektrisirung nur eine bedeutend schwächere Untersalpetersäurebildung statt, während viel Ozon und Antozon übrig bleiben.

Ich nahm zwei einerseits zugeschmolzene Glasröhren von gleicher Grösse, die eine war mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehen und oben mit lackirtem Kork verschlossen; in die andere wurde mittelst durchbohrten lackirten Korks der v. Babo'sche Apparat befestigt, dessen anderes Ende verschlossen wurde. Die Drähte wurden so verbunden, dass die Entladungen durch beide Apparate zugleich gehen mussten. Beide Apparate enthielten gewöhnliche atmosphärische Luft. Alsbald füllte sich die Röhre, in der das Funkenspiel stattfand, mit Dampf von Untersalpetersäure, ein vorher eingebrachtes Lacmuspapier war in kurzer Zeit stark geröthet, während in dem eben so grossen Anhang des v. Babo'schen Apparats keine Spur von Untersalpetersäure zu sehen war und das in dem Anhang befindliche Lacmuspapier sich nicht röthete. Letzteres geschah auch nicht, als man die Entladungen in diesem Apparat viel längere Zeit stattfinden liess, als es in dem andern Apparat nöthig war, um die stärkste Untersalpetersäurereaction zu erhalten. Als beide Röhren geöffnet wurden, war in dem Apparat, in welchem die stillen Entladungen stattgefunden hatten, ansehnlicher Ozongehalt nachzuweisen, auch Antozonnebel, zwar schwach, liessen sich sichtbar machen, aber man roch die geringe Menge allerdings vorhandener Untersalpetersäure nicht, während in dem andern Apparat nur Untersalpetersäure in beträchtlicher Menge vorhanden war.

Ich schob ein Lacmuspapier zwischen die feinen Glasröhren, zwischen denen die stillen Entladungen stattfinden, ein anderes in die Nähe der Platinspitzen des andern Apparats: letzteres wurde sofort bei Beginn der Entladungen stark roth, das andere röthete sich zwar auch, aber bedeutend langsamer und schwächer, und es machte sich hier auch die bleichende Wirkung des Ozons geltend. Zu dem

gleichen Resultate führte der folgende Versuch. Wie aus der obigen Beschreibung des v. Babo'schen Apparats bekannt ist, schliesst sich jederseits an den durch Einschmelzen nach Aussen geführten Platindraht ein Bündel feiner Platindrähte an, die nach kurzem Verlauf in die feinen Glasröhren übergehen. Ich verschloss nun die Röhre beiderseits und führte an der einen Seite einen Platindraht ein bis in die Nähe jenes Bündels feiner Drähte und konnte nun also in derselben Röhre die Entladungen entweder in gewöhnlicher Weise zwischen den feinen Glasröhren, oder zwischen freiem Platindraht stattfinden lassen. Die Röhre war mit feuchter Luft gefüllt. Geschah das Letztere, fand Funkenspiel statt, so röthete sich ein eingeführtes Lacmuspapier sofort stark, Untersalpetersäure bildete sich reichlich, freier elektrisirter Sauerstoff war nicht nachzuweisen; geschah das Elektrisiren mit stillen Entladungen, so röthete sich das Lacmuspapier entweder gar nicht, oder sehr schwach, dafür aber blieb Ozon und Antozon übrig.

Wurde ein mässig feuchter elektrisirter Luftstrom in gleicher Weise einerseits durch die Röhre für stille Entladungen, anderseits durch eine Röhre mit Platinspitzen in Wasser geleitet, so kam dort über dem Wasser immer noch Ozon, auch wohl Antozon zum Vorschein, aber keine Spur davon aus dem vor der andern Röhre befindlichen Wasser; dafür aber enthielt dieses Wasser nach einer gewissen Zeit mehr Salpetersäure, als das vor dem andern Apparat befindliche Wasser.

Endlich noch folgenden sehr schlagenden Versuch: man nimmt zwei Glasröhren von gleicher Länge und Weite, etwa 4 Zoll lang, und verschliesst beide jederseits mit durchbohrtem Kork. Durch die Körke der einen Röhre sind je ein Platindraht eingeführt, welche in der Mitte der Röhre bis auf 2—3‴ einander genähert werden; durch die Körke der andern Röhre sind gleichfalls ebensolche Platindrähte eingeführt, jedoch überzogen mit einer dünnen Glasschicht. Diese wird einfach so hergestellt, dass man eine passende Glasröhre möglichst dünn auszieht, sie in zwei Hälften theilt, in jede einen Draht einführt und vor dem Drahtende zu-

schmilzt, so dass kein Knopf entsteht. Da sich die Drähte innerhalb der Glasröhren, welche am nicht zugeschmolzenen Ende weit sein können, leichter durch den Kork einführen und darin bewegen lassen, so verfährt man für die Drähte der andern Röhre ebenso, nur schmilzt man die feine Glasröhre hinter der Spitze des Drahts zu, so dass letztere frei bleibt. Hat man in beide mit feuchter Luft gefüllte Röhren ein Lacmuspapier eingeführt, und lässt man nun die Entladungen durch beide Röhren zugleich gehen, indem sie hinter einander in den Kreis der secundären Spirale des Inductors eingeschaltet werden, so sieht man im Laufe weniger Augenblicke das Papier in der Röhre mit freien Platinspitzen, wo prasselnde Funken überspringen, stark roth werden, während das der andern Röhre, in welcher kein Geräusch und keine Funken, sich gar nicht röthet, auch kaum bei viel länger fortgesetztem Versuch, dagegen wohl durch das Ozon gebleicht werden kann. Die Röhre mit den mit Glas überzogenen Spitzen ist nichts Anderes, als ein v. Babo'scher Apparat im Kleinen.

Einige Male ereignete sich bei diesem Versuch, dass der stellenweise sehr dünn ausgefallene Glasüberzug der Platindrähte durch die Entladungen durchbrochen wurde; sofort begann mit dem nun stattfindenden Funkenspiel die starke Säurebildung.

Es ist also ganz offenbar, dass da, wo das Elektrisiren unter Funkenspiel stattfindet, Bedingungen herrschen, welche die Oxydation des feuchten Stickstoffs durch den elektrisirten Sauerstoff bedeutend befördern gegenüber dem Fall, in welchem unter sonst möglichst gleichen Umständen die Elektrisirung zwischen nicht metallischen Enden stattfindet; und analog ist es, dass im ersten Falle bei Abwesenheit von Stickstoff Gegenwart von sehr wenig Feuchtigkeit viel rascher ein vollständiges oder theilweises Verschwinden des Ozons und Antozons bedingt, als im zweiten Falle.

Zwei Momente, sich gegenseitig bedingend, sind es, durch welche sich der Vorgang der elektrischen Entladung wesentlich unterscheidet bei den freien Platinspitzen einerseits, bei den mit Glas überzogenen anderseits. Da, wo die

metallischen Enden der Inductionsrolle nicht nur durch Luft, sondern ausserdem noch durch Glas von einander getrennt sind, werden die Entladungen beträchtlich verzögert, und es bilden sich starke Spannungen aus, so dass sehr merkliche Spannungserscheinungen, Erscheinungen der elektrischen Vertheilung zu Stande kommen können, wie sie bei Weitem nicht in dem Masse beobachtet werden, wo die Entladungen zwischen den freien metallischen Enden stattfinden und bedeutend weniger verzögert werden. Dafür findet aber als zweiter wesentlicher Unterschied eine bedeutende Wärmeerzeugung da statt, wo die Entladungen weniger Verzögerung finden, die so stark ist, dass das Glasrohr, in welchem die Entladungen unter Funkenspiel stattfinden, sich stark erwärmt, während da, wo die Entladungen durch Glas erfolgen, eine Wärmeentwicklung kaum wahrzunehmen ist, und auch eine Erwärmung des einschliessenden Glasrohrs durchaus nicht stattfindet.

Diese beiden unterscheidenden Momente, von welchen das eine das andere bedingt, sind für den Gegenstand dieser Untersuchungen von dem grössten Einfluss. Für das, was zu erklären zunächst vorliegt, nämlich die energischere Oxydation des Stickstoffs durch den elektrisirten Sauerstoff in dem einen Falle, kommt nur das eine jener beiden Momente in Betracht, die beträchtliche Wärmeentwicklung einerseits, das fast gänzliche Fehlen einer Wärmeerzeugung anderseits. Die beim Elektrisiren mittelst Funken zwischen Platinspitzen entstehende Wärme ist es, welche bedingt, dass die Oxydation des Stickstoffs durch den elektrisirten Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit so energisch stattfindet. Dies lässt sich dadurch beweisen, dass, wenn man in dem andern Falle, in welchem die Elektricität wohl Ozon und Antozon, aber keine Wärme oder sehr wenig Wärme erzeugt, solche von Aussen zuführt, das Resultat des Versuchs das gleiche wird, wie im ersten Falle, gleichfalls starke Untersalpetersäurebildung unter Verschwinden des Ozons und Antozons.

Um den Apparat, in welchem die Elektrisirung geschieht, zu schonen, habe ich nicht diesen selbst erhitzt, sondern den Versuch folgendermassen angestellt. Der möglichst trockne,

in dem v. Babo'schen Apparat elektrisirte Luftstrom wurde durch eine horizontale Glasröhre geleitet, aus welcher er frei ausströmte. Wurde ein lufttrocknes blaues Lacmuspapier in das Ende dieser Röhre geschoben, so röthete sich dasselbe nicht, sondern wurde sofort gebleicht. War das Lacmuspapier befeuchtet, so trat schwache Röthung, besonders an dem Ende, welches zuerst von dem Luftstrom berührt wurde, ein, welcher jedoch gleichfalls die bleichende Wirkung des Ozons nachfolgte. Wenn aber die Röhre nahe vor der Stelle, wo das Lacmuspapier lag, stark erhitzt wurde, so also, dass der erhitzte Luftstrom sofort mit Feuchtigkeit in Berührung kam, so fand sehr starke Säurebildung statt, so dass das Lacmuspapier fast augenblicklich ganz geröthet war. Dabei nahm die Menge des zum Vorschein kommenden Ozons und Antozons rasch ab, und es war dahin zu bringen, dass gar kein freier elektrisirter Sauerstoff mehr zum Vorschein kam, sondern nur Untersalpetersäure. Erhitzt man den ganz trocknen elektrisirten Luftstrom, ohne ihm Gelegenheit zu geben, sofort mit Feuchtigkeit in Berührung zu kommen, so nimmt die Menge des Ozons und Antozons ebenfalls ab, aber es erscheint keine Untersalpetersäure, und bei einem gewissen Grade der Erhitzung verschwindet, wie bekannt, sämmtliches Ozon und Antozon, der trockne Luftstrom enthält dann aber auch keine Untersalpetersäure. Um bei Gegenwart von Stickstoff und Feuchtigkeit es dahin zu bringen, dass sämmtlicher elektrisirte Sauerstoff verschwindet und dafür Untersalpetersäure auftritt, bedarf es nicht so starker Erhitzung, wie sie zur Zerstörung des trocknen Ozons und Antozons nöthig ist, und so ist es ja auch in dem Versuch, in welchem feuchte Luft mittelst Platinspitzen elektrisirt wird und so starke Untersalpetersäurebildung unter völligem Verschwinden des Ozons und Antozons stattfindet: die Erwärmung ist beträchtlich, sie bedingt diese energische Oxydation des Stickstoffs, sie kann aber da, wo Ozon und Antozon entstehen, nicht so bedeutend sein, dass diese durch die daselbst stattfindende Wärme im trocknen Zustande zerstört werden würden, denn dann würde daselbst offenbar das Ozon und Antozon gar nicht erst entstehen können. Dass

schon eine mässige Erwärmung die Untersalpetersäurebildung befördert, wurde oben schon bei anderer Gelegenheit angegeben, indem bei Erwärmung des Wassers, in welches der elektrisirte Luftstrom geleitet wurde, in demselben mehr Salpetersäure gefunden wurde, als wenn dies Wasser die gewöhnliche Temperatur hatte.

Wenn man den stark elektrisirten trocknen Luftstrom durch eine gleichfalls ganz trockne Röhre leitet, die beiderseits vorher zum Zuschmelzen vorbereitet ist, so kann man, während der Strom hindurchgeht, die Röhre zuschmelzen. Erhitzt man dieselbe unter Vermeidung des Aufblähens und Platzens und lässt sie dann wieder erkalten, so findet man beim Oeffnen in ihr keine saure Reaction. Der Gegenversuch kann nicht wohl in der nächstliegenden Weise angestellt werden, weil das feuchte Ozon und Antozon sich in der Röhre vor dem Erhitzen nicht unverändert halten. Dagegen gelingt der Gegenversuch folgendermassen. Die wiederum mit ganz trockner elektrisirter Luft gefüllte Röhre wird erhitzt, und man lässt sie sich an einer Stelle aufblähen und daselbst platzen, indem man ein feuchtes Lacmuspapier in die Nähe der entstehenden Oeffnung hält: dasselbe röthet sich stark, während das erhitzte Gasgemenge darüber strömt. Es versteht sich, dass man bei diesem Versuch nicht so stark erhitzen darf, dass das Ozon und Antozon dadurch zerstört werden.

So ist nun aufgeklärt, weshalb beim Elektrisiren feuchter Luft dann, wenn die Entladungen keinen übermässig grossen Widerstand finden, und in Folge davon starke Wärmeerzeugung stattfindet, die Oxydation des Stickstoffs durch den elektrisirten Sauerstoff so viel energischer erfolgt, als da, wo die Wärmeerzeugung durch die Elektricität wegen grössern Widerstandes verschwindend klein ist, und es ist ferner klar, weshalb es so sehr viel schwerer ist, die Oxydation des Stickstoffs im ersten Falle ganz zu verhindern, oder auf ein Minimum zu bringen, als im zweiten: sehr kleine Mengen von Feuchtigkeit gehören nur dazu, um die Verbindung des Stickstoffs mit dem elektrisirten Sauerstoff überhaupt möglich zu machen, diese kleinen Mengen von

Feuchtigkeit sind nicht leicht völlig abzuhalten, sind sie aber zugegen, so sind sie da viel einflussreicher, wo die übrigen Bedingungen der Oxydation des Stickstoffs so sehr günstig sind, wo hohe Temperatur herrscht, als da, wo wegen niederer Temperatur die Oxydation nur in sehr geringem Masse erfolgt.

Ich muss hier noch eine auf den ersten Blick vielleicht auffallende Erscheinung erwähnen, welche sich zeigt, wenn man feuchte Luft in eine Glasröhre eingeschlossen mittelst Platinspitzen elektrisirt. Hat man nämlich ein lufttrocknes blaues Lacmuspapier vorher in die Röhre so eingeschoben, dass dasselbe sich in geringem Abstande von den Funken befindet, die Funken vor der Fläche des Papiers spielen, so färbt sich alsbald in Folge der starken Untersalpetersäurebildung das Papier überall intensiv roth, bis auf die Stelle, welche sich in der nächsten Nähe der Funken befindet; diese bleibt blau und markirt sich immer stärker, je länger der Versuch dauert. Beobachtet man genau gleich bei Beginn der Entladungen, so sieht man, dass die Stelle, welche später nicht geröthet erscheint, zu allererst sich schwach röthet, ehe noch die übrigen entfernteren Theile des Papiers eine Röthung zeigen. Alsbald aber nimmt die Färbung an jener Stelle nicht mehr zu, und nun bildet sich das vorher beschriebene Bild aus. Diese Erscheinung ist nur Folge der starken Erhitzung in nächster Nähe der Spitzen, wodurch das Papier daselbst zu trocken wird, um noch reagiren zu können. Liegt es den Funken noch etwas näher, als vorher vorausgesetzt wurde, so entsteht in der Mitte des blau bleibenden Fleckes ein gelber oder brauner Fleck, und noch etwas näher gerückt, verbrennt das Papier. Führt man das Papier nicht lufttrocken, sondern angefeuchtet ein, so dass es nicht so bald ausgetrocknet werden kann, so färbt sich die den Platinspitzen zunächst gelegene Stelle desselben nicht nur zuerst roth, sondern hier ist die Reaction auch längere Zeit am stärksten und schliesslich ist das Papier ganz gleichmässig gefärbt.

Ich glaube nicht, dass jetzt noch Grund vorhanden ist, der Elektricität noch eine andere, directe Mitwirkung bei

der Salpetersäurebildung in dem Versuch von Cavendish und in den an diesen sich anschliessenden Versuchen zuzuschreiben, als die, den Sauerstoff zu elektrisiren, d. h. in Ozon und Antozon zu verwandeln und unter geeigneten Umständen durch Wärmeerzeugung die bei Gegenwart von Feuchtigkeit stattfindende Oxydation des freien Stickstoffs durch den elektrisirten Sauerstoff zu begünstigen; und es folgt speciell auch aus einem der mitgetheilten Versuche, dass die Elektricität nicht auch auf den Stickstoff zu wirken braucht, um ihn zur Eingehung der Verbindung mit dem elektrisirten Sauerstoff geschickt zu machen.

Es wurde oben bei Erörterung der Frage, ob bei der Oxydation des Stickstoffs sich das Ozon und Antozon oder nur eines von beiden, nämlich das Antozon betheilige, auf eine Beobachtung verwiesen, welche ausser den schon früher angeführten bestimmt dafür sprechen würde, dass beide, das Ozon und das Antozon in die Bildung der Untersalpetersäure eingehen: es war damit die Beobachtung gemeint, dass, wenn die Oxydation des Stickstoffs durch höhere Temperatur befördert wird, wie es beim Elektrisiren mittelst Funken zwischen Platinspitzen geschieht, dann beide Sauerstoffzustände, die, wie nachgewiesen, zuerst entstehen, verschwinden, während Untersalpetersäure zum Vorschein kommt.

Wie es kommt, dass wenn beim Elektrisiren unter Funkenspiel tropfbar flüssiges Wasser zugegen ist, in diesem Wasser neben Salpetersäure auch salpetrige Säure angetroffen wird, während dann, wenn der nicht erhitzte elektrisirte Luftstrom durch Wasser geleitet wird, dieses Wasser nur Salpetersäure enthält, keine salpetrige Säure, wurde oben bereits erörtert und auf die rasche Oxydation der auch in letzterem Falle entstehenden salpetrigen Säure durch das in grosser Menge noch vorhandene Ozon zurückgeführt. Schönbein hat die Gegenwart der salpetrigen Säure in dem Wasser nach jenem erstern Versuch aus der Zersetzung des Jodkaliums durch jenes Wasser erschlossen, sofern reine Salpetersäure das reine Jodkalium nicht sofort zersetzt. Mit Bezug auf früher Erörtertes und auf eine auch hier sogleich wieder zu behandelnde Frage war es nöthig, die Gegenwart der salpetri-

gen Säure noch auf unzweideutigere Weise, als durch das Verhalten zu Jodkalium, festzustellen. Die saure Flüssigkeit wurde mit Kali neutralisirt und eingedampft: sie gab dann mit Eisenvitriol und verdünnter Schwefelsäure die Stickoxydreaction.

Da das beim Elektrisiren unter stillen Entladungen entstehende Antozon Wasserstoffsuperoxyd bildet, auch wenn nebenbei Salpetersäure entsteht, so habe ich untersucht, ob beim Elektrisiren mit Funkenspiel über Wasser ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Wenn in der Röhre mit eingeschmolzenen Platindrähten atmosphärische Luft über Wasser unter Beobachtung einer sogleich anzugebenden Vorsicht elektrisirt wurde, so findet sich in der That in dem Wasser eine geringe Menge von Wasserstoffsuperoxyd; denn macht man das Wasser genau neutral und vermischt es mit verdünnter Jodkaliumlösung, so erfolgt Jodausscheidung auf Zusatz von wenig verdünnter Eisenvitriollösung. Die unter diesen Umständen sich entfaltende oxydirende Wirkung des Wassers schwindet, wenn die mit Kali genau neutralisirte Flüssigkeit eingedampft wird, während dabei die oxydirende Wirkung, welche auf Rechnung der salpetrigen Säure kommt, erhalten bleibt. Wegen dieser Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in jenem Salpetersäure-haltigen Wasser war es nöthig, die Gegenwart der salpetrigen Säure auf andere Weise, als mit Hülfe des Jodkaliums zu beweisen, weil das Wasserstoffsuperoxyd gleichfalls die angesäuerte Jodkaliumlösung zu zersetzen vermag. Indessen liess sich in diesem Falle allerdings schon ohne obigen Versuch mit ziemlicher Sicherheit auf die Gegenwart salpetriger Säure schliessen, weil die zuerst neutral gemachte Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Säure viel mehr Jod aus dem Jodkalium ausschied, als auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenvitriollösung. Die Menge des Wasserstoffsuperoxyds ist in der That sehr gering bei diesem Versuch. Auch kommt es sehr auf die Beachtung zweier Momente an, wenn überhaupt Wasserstoffsuperoxyd entstehen oder angetroffen werden soll. Für's Erste nämlich darf das Funkenspiel nicht in zu grosser Entfernung

über der Wasseroberfläche stattfinden, am besten ist es, möglichst nahe derselben die Entladungen stattfinden zu lassen. Dass dies Moment von Einfluss ist, erklärt sich offenbar daraus, dass bei grösserer Entfernung des tropfbar flüssigen Wassers das Antozon sofort anderweitig verwendet wird, nämlich allein zur Oxydation des Stickstoffs, und nur bei grosser Nähe sich zugleich die Anziehung des Antozons zum Wasser geltend machen kann. Auf der andern Seite aber muss man auch dafür sorgen, dass die Funken nicht in's Wasser schlagen, dass die Elektricität ihren Weg nicht durch das Wasser nimmt: es ist daher zu empfehlen, die Drähte weit oberhalb des Wasserspiegels durch die Glaswand zu führen und sie dann so weit abwärts zu biegen, bis sie in die gehörige Nähe vom Wasserspiegel und in solchen gegenseitigen Abstand kommen, dass die Funken auch nicht von oben her durch das Wasser schlagen. Der Grund dieser Vorsichtsmassregel ist der, dass beim Durchgange der Elektricität durch das Wasser das etwa gebildete Wasserstoffsuperoxyd wieder zersetzt wird.

Wenn in der in Rede stehenden Weise reiner Sauerstoff über Wasser elektrisirt wurde, so bildete sich mehr Wasserstoffsuperoxyd unter sonst möglichst gleichen Umständen, als beim Elektrisiren atmosphärischer Luft. Dies ist offenbar darin begründet, dass kein Stickstoff das Antozon in Anspruch nahm, und so mehr Wasser oxydirt werden konnte. Der letztgenannte Versuch mit dem reinen Sauerstoff wurde in der Weise angestellt, dass der Sauerstoff in dem über Quecksilber gestürzten Röhrchen aufgefangen wurde und dann einige Cubikcentimeter Wasser in das Röhrchen über das Quecksilber gebracht wurden, über welchem dann in gehöriger Nähe zwischen den von oben nach unten aus der Glaswand herabragenden Platindrähten elektrisirt wurde.

Ehe ich diesen Theil der Untersuchung verlasse, will ich noch eine dahin gehörige zufällig gemachte Beobachtung erwähnen. Da das Ozon bei Gegenwart von Feuchtigkeit auch das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und anderseits in dem Ozon- und Antozon-führenden

Luftstrom, sobald derselbe nicht völlig trocken ist, Oxydation des Stickstoffs stattfindet, so kann bei der oben angegebenen Art, die Verbindung der v. Babo'schen Röhre mit Vorlagen herzustellen, nämlich mittelst eines Quecksilbernäpfchens die Gelegenheit zur Bildung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gegeben sein. Ich habe dies in der ersten Zeit meiner Versuche beobachtet theils in Folge davon, dass ich überhaupt noch nicht so sorgfältig auf die Trocknung des Luftstroms achtete, theils auch in Folge davon, dass nach einer gewissen Zeit die wenn auch anfänglich ausreichenden Trockenapparate den Luftstrom bei gewisser Geschwindigkeit, wie sie aus anderen bekannten Gründen eingehalten werden muss, nicht mehr vollständig trocknen und deshalb dann von Neuem gefüllt werden müssen. Ich hatte ungefähr ein Vierteljahr lang fast täglich viele Stunden hindurch einen elektrisirten Luftstrom unterhalten und denselben stets durch ein und denselben Helm aus der Elektrisirungs-Röhre in die Vorlagen geleitet. Während dieser Zeit hatte sich in dem Helm an der Glaswand ein dicker weisser krystallinischer Absatz gebildet, der nach unten zu in der Gegend, welche der Luftstrom nicht direct bestrich, in einen zarten ziegelrothen unrd gelben fein-pulvrigen Absatz überging. Dieser rothe und gelbe Absatz war zuerst auch dort gewesen, wo später an seiner Stelle der weisse krystallinische Absatz auftrat. Dieser weisse krystallinische Absatz konnte zuletzt in ansehnlicher Menge mit dem Messer abgeschabt werden und erwies sich bei näherer Untersuchung als basisch salpetersaures Quecksilberoxyd, welches mit kaltem Wasser in lösliches saures Salz und in ein gelbrothes unlösliches Salz zerfiel. Der gelbe und stellenweise ziegelrothe Absatz war rother Präcipitat, Quecksilberoxyd. Das Quecksilber war aus dem die Oeffnung der Elektrisirungs-Röhre umgebenden Näpfchen verdampft und war so zum Theil in den Helm gelangt, theils aber auch dadurch, dass die Haut, die sich bei Einwirkung feuchten Ozons sofort auf dem Quecksilber bildet, und die am Glase stark adhärirt, sich nach und nach an dem Glase heraufgezogen hatte.

Je trockner der elektrisirte Luftstrom ist, desto länger und vollkommener bleibt die Oberfläche des sperrenden Quecksilbers metallisch glänzend und rein, und desto convexer gränzt sie sich von den eintauchenden Glaswänden ab; ist Feuchtigkeit zugegen, so wird die Oberfläche trüb, bildet eine Haut und zieht sich an das Glas hinauf.

Die Vergleichung der beiden Versuche, in deren einem der Sauerstoff mittelst Entladungen zwischen Platinspitzen, in deren anderem der Sauerstoff mittelst sogenannter stiller Entladungen zwischen schlechten Leitern elektrisirt wird, ist durch das vorstehend Abgehandelte noch nicht völlig erschöpft. Es bleibt nämlich noch der Unterschied zu untersuchen, dass, wenn in beiden Versuchen sich die gleichen Mengen von Elektricität unter sonst gleichen Bedingungen abgleichen, die Menge des dabei entstehenden elektrisirten Sauerstoffs, Ozon und Antozon, verschieden ist in beiden Fällen: da nämlich, wo der Uebergang zwischen Metallspitzen stattfindet, und wo viel lebendige Kraft in Form von Wärme entwickelt wird, entsteht, ganz abgesehen von dem was bei Gegenwart von Stickstoff und Feuchtigkeit sich ereignet, weniger elektrisirter Sauerstoff, als da, wo wegen des die Entladungen viel mehr verzögernden, beträchtlichern Widerstandes keine merkliche Wärme, dafür aber bedeutende Spannung entsteht. Die Frage nach der Ursache dieses Unterschiedes steht in innigstem Zusammenhange mit der Frage nach der Art und Weise, wie die Elektricität das Ozon und Antozon erzeugt, und mit der Frage, worin das diese beiden Sauerstoffzustände von dem gewöhnlichen Sauerstoff Unterscheidende begründet ist. Zu diesen Fragen will ich jetzt übergehen.

Dass der Ozongeruch in der Nähe sowohl eines mit positiver Elektricität geladenen, als eines mit negativer Elektricität geladenen Conductors auftritt, ist bekannt, und Schönbein[1]) hat dies Factum in seiner ersten Mittheilung über das Ozon hervorgehoben. Da bei dem Stöhrer'schen

[1]) Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch. Poggendorff's Annalen. 1840. Bd. 50. p. 616. 629.

Funkeninductor die Oeffnungsinduction an Spannungserzeugung die Schliessungsinduction so sehr überwiegt, so kann, da bei allen hier interessirenden Versuchen immer sehr grosse Widerstände in den Kreis der secundären Spirale eingeschaltet sind, auch ohne besondere Vorrichtungen die Inductionselektricität zu Versuchen über das Auftreten des Ozons und Antozons an beiden Polen sehr wohl benutzt werden. So wie gegenüber dem nicht in Contact, sondern nur in die Nähe gebrachten Elektroskop, gegenüber anderen galvanoskopischen Vorrichtungen bei Einschaltung grosser Widerstände sich das eine Ende des Drahts der secundären Spirale dauernd als positiver Pol, das andere dauernd als negativer Pol erweist, so lange der primäre Strom die gleiche Richtung behält, so wird auch das eine Bündel feiner Glasröhren in dem v. Babo'schen Apparate dauernd mit positiver Elektricität, das andere dauernd mit negativer Elektricität geladen sein. Um zu sehen, ob beiderseits Ozon und Antozon auftritt, construirte ich nach dem Princip des v. Babo'schen Apparats folgende kleine Vorrichtung.

Zwei gleiche Glasröhren wurden möglichst gleichmässig in ihrem mittlern Theile sehr dünn ausgezogen, sodann die dickeren Enden beider Röhren zunächst so gebogen, dass beide zur Gestalt eines langgezogenen X mit den dünnen ausgezogenen Theilen unmittelbar an einander gelegt und so mittelst Fäden oder feinem Draht an einander fixirt werden konnten. Da dieser Apparat sehr zerbrechlich ist, so wurde er auf einem Brettchen befestigt. (Fig. 3.) Es wurde dann in jede dieser beiden Röhren ein mit dünner Glasschicht überzogener Platindraht eingeführt, welcher, so dünn, um eben noch in dem ausgezogenen Theile jener Röhren Platz zu finden, der ganzen Länge nach in diesem Theile der Röhren lag. An der Seite, von welcher demnächst ein Luftstrom in die beiden X-förmigen Röhren eintreten sollte, ragte der dünne Platindraht frei, ohne Glasüberzug hervor und wurde einfach dadurch aus der Röhre nach Aussen geleitet, dass man ihn zwischen der Röhre und dem Kautschukschlauch heraustreten liess, welcher jede der beiden X-förmigen Röhren mit den Trockenapparaten verbinden

sollte. Diese einfache Art vertrat das Herausführen mittelst Einschmelzen des Drahts, was hier nicht nöthig und nicht gut ausführbar war. Wurden nun die beiden freien Enden der Platindrähte mit der Inductionsrolle in Verbindung gesetzt, so mussten die Entladungen beim Oeffnungsschlage stattfinden von dem einen Draht durch dessen Glasüberzug, durch die Luft innerhalb des ausgezogenen Theiles der X-förmigen Röhre, durch deren Wand, durch die äussere Luft zwischen den beiden X-förmigen Röhren u. s. w. Mit Hülfe eines dreischenkligen Glasrohrs wurde der trockne Luft- oder Sauerstoffstrom durch beide X-förmigen Röhren geleitet. Das freie Ende dieser war über den Rand des Brettchens abwärts gebogen und mündete unter Jodkaliumlösung. (Fig. 3.) Wenn der zu überwindende Flüssigkeitsdruck beiderseits gleich gemacht wurde, so kamen die bei gleicher Form und Grösse der Röhrenenden gleich grossen Luftblasen beiderseits mit derselben Geschwindigkeit, und der Luftstrom war in zwei gleiche Hälften für die beiden Röhren getheilt. Da es bei den Versuchen mit diesem Apparate nur darauf ankam zu sehen, ob aus beiden Röhren Ozon und Antozon zum Vorschein kam, und ob etwa erhebliche Unterschiede in der Menge derselben zwischen den beiden Röhren stattfanden, so wurde der Luftstrom durch verdünnte Jodkaliumlösung geleitet, in welcher die Jodausscheidung das Ozon, und über welcher sofort die Nebel das Antozon anzeigen mussten.

Es fand sich bestätigt, dass das Ozon sowohl da, wo positive Spannung herrscht, als da, wo negative Spannung herrscht, auftritt, und ebenso trat auch an beiden Polen das Antozon auf. Merkliche Differenzen in der Menge, in welcher Ozon und Antozon aus den beiden Röhren zum Vorschein kamen, fanden sich nicht.

Man kann den Versuch mit dem gleichen Resultate auch so anstellen, dass man freie, nicht mit Glas überzogene Platindrähte in die beiden X-förmigen Röhren einführt. Die Entladungen erfolgen dann innerhalb der Röhren nicht zwischen Glas, sondern von Platin zu Glas. Auch dabei findet keine merkliche Wärmeentwicklung statt, weil sich die

Entladungen über die ganze Länge des Platindrahts, wenigstens auf viele Punkte derselben vertheilen, besonders wenn man die Platindrähte so weit eingeschoben hat, dass die Spitzen nicht mehr in dem dünnen Theil der X-förmigen Röhren liegen und zwischen den Spitzen deshalb keine Entladungen stattfinden, und weil die Entladungen auch hier sehr verzögert werden.

Der in Rede stehende Apparat ist wegen der geringen Weite der Röhren und der geringern Menge des entstehenden Ozons und Antozons gut geeignet, den Einfluss der Berührung fein vertheilten Platins auf den elektrisirten Sauerstoff zu prüfen, weil man nur sehr kleine Mengen von Platinmohr anzuwenden braucht. Bringt man in die eine der beiden X-förmigen Röhren etwas Platinmohr, der einigermassen ausgebreitet wird, so verschwindet sofort das Ozon und Antozon in dieser Röhre, es kommt kein elektrisirter Sauerstoff mehr zum Vorschein, während aus der andern Röhre derselbe natürlich nach wie vor ausströmt. Dagegen eignet sich jener Apparat nicht, wenn es auf starke Ozon- und Antozonerzeugung abgesehen ist; er sollte nur zur Entscheidung der obigen Frage dienen, und er lieferte, von seiner Zerbrechlichkeit ganz abgesehen, viel weniger elektrisirten Sauerstoff, als der v. Babo'sche Apparat. Die Ursache ist leicht zu finden: ein grosser Theil der Wirkung der Elektricität tritt zwischen den beiden X-förmigen Röhren in der äussern Luft auf, wo starker Ozongeruch wahrzunehmen ist, und man bekommt zu weiterer Benutzung, in zwei Hälften getheilt, nur den Theil der Wirkung, der im Innern der beiden Röhren stattfindet.

Es entsteht nun die Frage, ob die Erzeugung des Ozons und Antozons aus dem gewöhnlichen Sauerstoff eine Wirkung der Elektricität ist, sofern sie sich durch die Luft bewegt, eine Wirkung der in der Ausgleichung der Spannungen begriffenen bewegten Elektricität, oder ob die Erzeugung des elektrisirten Sauerstoffs eine Wirkung der Elektricität ist, sofern dieselbe in Ruhe, gespannt ist, eine Wirkung der elektrischen Spannung, wie die elektrische Vertheilung, die Influenz.

Alles, was bisher mitgetheilt wurde, muss, soweit es auf diese Frage Bezug hat, dazu führen, die Erzeugung des Ozons und Antozons als eine elektrische Spannungswirkung aufzufassen. Je weniger Widerstand die durch Induction erzeugten Elektricitäten bei ihrer Ausgleichung durch Sauerstoff-haltiges Gas finden, in je geringerem Masse also sich Spannungen ausbilden können, desto geringer ist die dabei entstehende Menge des Ozons und Antozons. Die Erzeugung dieser steht in umgekehrtem Verhältniss zu der bei der Entladung stattfindenden Wärmeerzeugung, welche ebenso, wie bei dem durch gute Leiter fliessenden elektrischen Strom, um so grösser ist, je weniger die Bewegung der Elektricität verzögert wird, je weniger Widerstand der Strom oder die Bewegung der Elektricität findet. Es wurde bereits hervorgehoben, dass, wenn man die Inductionsentladungen zwischen Platinspitzen unter Funkenbildung durch trocknen Sauerstoff stattfinden lässt, bedeutend weniger Ozon und Antozon erzeugt wird, als dann, wenn die Enden der Inductionsrolle mit Glas überzogen sind, wie in dem v. Babo'schen Apparat: im erstern Falle wird viel Wärme erzeugt, im letztern Falle dagegen keine merkliche Mengen von Wärme. An den Platin- oder auch aus anderem Metall bestehenden Spitzen sind dann, wenn ein ununterbrochenes lebhaftes Funkenspiel zwischen ihnen stattfindet, keine Wirkungen der elektrischen Vertheilung wahrzunehmen, während die mit Glas überzogenen Enden der Inductionsrolle solche sehr deutlich wahrnehmen lassen, leichte Körper, Papierstreifen werden stark angezogen, und offenbar rührt auch von der elektrischen Spannung die zuweilen an einzelnen, günstig gelegenen, der freien Glasröhren des v. Babo'schen Apparats zu bemerkende zitternde Bewegung während des Elektrisirens her. Der die Entladungen verzögernde und deshalb zur Ausbildung von beträchtlicheren Spannungen führende Glasüberzug der Enden der Inductionsrolle kann bis zu einem gewissen Grade auch durch Luft ersetzt werden: je weiter man, bis zu einem gewissen Grade, die freien Platinspitzen von einander entfernt, je länger die Funken werden, desto mehr Ozon und Antozon

entsteht, nähert man die Spitzen einander, so wird der Uebergang der Elektricität erleichtert, es wird mehr Wärme producirt, und weniger Ozon und Antozon erzeugt. Dass mehr Ozon entsteht bei ceteris paribus längeren Funken, als bei kürzerer Schlagweite, ist eine schon bekannte Erfahrung.

Die relativ sehr starke Ozonerzeugung in der Nähe der gedreheten Elektrisirmaschine rührt gleichfalls von den dabei entstehenden starken Spannungen her, und man kann leicht bemerken, dass die Ozonerzeugung keinesweges da am stärksten ist, wo man durch Annäherung eines Leiters Funken, Entladungen veranlasst, sondern vielmehr da, wo sich so starke Spannungen ausbilden können, dass die Elektricität unter der schwachen, nur im Dunkeln sichtbaren, sprühenden Lichtentwicklung ohne absichtliche Annäherung eines Leiters fortwährend ausströmt, sei es in die nicht trockne Atmosphäre oder nach entfernten Theilen der Elektrisirmaschine. Die Entladungen selbst sind nicht das, was das Ozon und Antozon erzeugt, sondern der elektrisirte Sauerstoff wird durch das, was das Stattfinden der Entladungen verursachen kann, durch die Spannung erzeugt, und je mehr die Entladung verhindert wird, desto stärker ist die Wirkung auf den Sauerstoff. Aber da, wo man die stärksten Funken erhalten kann, da findet, sofern es nicht zur Entladung kommt, die stärkste Wirkung auf den Sauerstoff statt. Ganz entsprechend den beiden eben genannten Fällen an der Elektrisirmaschine, den plötzlichen, starken, unter lautem Geräusch und Funkenbildung erfolgenden Entladungen einerseits, und dem fast geräuschlosen, nur unter schwachem Blasen und schwacher Lichtentwicklung erfolgenden Ausströmen der Elektricität von Orten sehr starker Spannung anderseits, sind die beiden oben unterschiedenen Arten, den Sauerstoff durch Inductionselektricität zu elektrisiren, mit Funken zwischen Metallspitzen einerseits, anderseits mit den stillen, auch nur mit schwacher, im Dunkeln sichtbarer, Lichtentwicklung verbundenen Entladungen, wie in dem v. Babo'schen Apparat.

Für die Auffassung der Erzeugung des elektrisirten Sauerstoffs als eine Wirkung der elektrischen Spannung spricht

ferner auch ganz entschieden die Beobachtung, dass in der Nähe der isolirten Enden der offenen secundären Spirale des Inductionsapparats Ozon auftritt. Das Antozon ist bei diesem Versuch nicht leicht nachzuweisen, doch wird nach Allem, was vorausgegangen ist, der Nachweis des Ozons genügen, um zu beweisen, dass die Spannungen an den Enden der offenen Inductionsrolle der Art nach dieselbe Wirkung auf den Sauerstoff haben, wie sie da stattfindet, wo diese Enden zwar auch nicht geschlossen, aber doch einander so weit genähert sind, dass eine Ausgleichung der Spannungen stattfinden kann, die jedoch verzögert ist. Wenn man zwei Drähte von den Klemmen, die die Drahtenden der secundären Rolle aufnehmen, durch die Luft je zu einem Stativ führt, welches einen Glasstab trägt, um welchen der Draht gewickelt werden kann, und man dann den primären Strom wirken lässt, so tritt in der Nähe beider Drahtenden Ozongeruch auf. Hält man ein mit Jodkaliumkleister befeuchtetes Papier in die Nähe des Drahtes oder auch an den Glasstab, um welchen der Draht gewickelt ist, so findet Jodausscheidung statt. Am besten gelingt dieser Versuch und zugleich am einfachsten, wenn man die möglichst weit von einander entfernten Platinspitzen benutzt, welche an dem Stöhrer'schen Apparat die Enden der secundären Spirale für Versuche mit den Funken bilden. Ein in 1—3‴ Entfernung frei vor einer solchen Spitze aufgehängtes Jodkaliumkleisterpapier bekommt alsbald einen blauen Fleck.

Die beiden Enden der Inductionsrolle erweisen sich bei diesem Versuch, so wie auch bei der Prüfung durch den Geruchssinn, nicht gleichwerthig; es findet stärkere Ozonreaction statt an demjenigen Drahtende, welches von den äusseren Windungslagen der Rolle kommt. Dies schliesst sich an eine bekannte Erfahrung über die Verschiedenheit der unipolaren Wirkung der beiden Rollenenden bezüglich der Funkenbildung an: die Spannung ist bei offener Spirale stärker an dem von den äusseren Windungslagen kommenden Drahtende, als an dem von den inneren Windungslagen kommenden, weil bei offener Rolle sich eine Condensatorwirkung geltend macht zwischen den inneren Windungslagen

der secundären Rolle einerseits, der primären Rolle und deren Eisenkern anderseits mit zwischenliegender isolirender Schicht.

Wie alle Spannungswirkungen an einem Pol der offenen Inductionsrolle beträchtlich verstärkt werden durch Ableitung des andern Poles, entsprechend der offenen Säule, so wird auch die Ozonerzeugung in der Umgebung des einen Pols der offenen Inductionsrolle durch Ableitung des andern verstärkt, und so ist es denn am günstigsten für den in Rede stehenden Versuch, den von den inneren Windungslagen kommenden Pol zur Erde abzuleiten und den andern Pol möglichst gut isolirt zu halten. Wenn man diesem aus der Platinspitze bestehenden Pol ein mässig feuchtes Jodkaliumkleisterpapier nähert, so entsteht, wie gesagt, in kurzer Zeit starke Ozonreaction. Ist das Papier sehr feucht, so dass die Flüssigkeit in Tropfen darauf fliesst, so fällt die Reaction schwächer aus oder tritt gar nicht ein. Lässt man die Platinspitze das feuchte Papier berühren, so tritt die Reaction ebenfalls nicht ein oder bedeutend schwächer, als wenn es 1—2''' davor gehalten wird, und zwar wiederum um so schwächer, je tiefer die Platinspitze in Flüssigkeit eintaucht. Bringt man einen Wassertropfen auf die Platinspitze, so erfolgt gleichfalls keine oder bedeutend schwächere Ozonreaction auf dem davor gehaltenen Papier, letzteres dann, wenn der Wassertropfen sich von der äussersten Spitze zurückgezogen hat, so dass diese noch frei ist. Endlich bemerkt man, dass, je trockner die Luft ist, desto stärker der Ozongeruch in der Nähe der Pole der offenen Inductionsrolle auftritt.

Alle diese Wahrnehmungen sprechen entschieden dafür, dass durch die elektrische Spannung Ozon (und Antozon) erzeugt wird, und die Benetzung des Pols der Inductionsrolle, so wie ein grosser Feuchtigkeitsgehalt der Luft in der Umgebung bewirken, dass die Elektricität leichter ausströmen kann, die Spannung also sich vermindert, und so weniger Ozon erzeugt wird. Deshalb darf auch das Reagenspapier, welches man in die Nähe des Pols bringt, nicht zu feucht sein, wenn starke Ozonreaction stattfinden soll. Diese

Wahrnehmungen sind zum Theil nur Bestätigungen der Beobachtung, welche Schönbein in seiner ersten Mittheilung über das Ozon schon aufführte, dass nämlich der in der Nähe eines geladenen Conductors auftretende Ozongeruch sofort verschwinde, sobald die Spitze oder der Knopf des Conductors befeuchtet wird.

Der Pol der Inductionsrolle, in dessen Umgebung die elektrische Spannung Ozon erzeugt, braucht nicht mit metallischem Ende in die Luft zu ragen: überzieht man einen kurzen Platindraht mit dünner Glasschicht, jedoch so, dass keine Luft zwischen dem Draht und dem Glasüberzuge sich befindet, wie man es durch Ausziehen einer Glasröhre über dem nicht zu dünnen Platindraht erhalten kann, und lässt man diesen Draht den einen Pol der Inductionsrolle darstellen, so tritt auch in der Nähe des Glasüberzuges dieses Poles sehr entschieden die Ozonreaction auf.

An dem Stöhrer'schen Funkeninductor sind zwei mit Glasfüssen versehene Träger angebracht, an welche die Enden der Inductionsrolle festgeklemmt sind, und welche zwei verschiebbare Eisenstifte tragen, in deren eines Ende die Platinspitzen für Versuche mit Funken eingelassen sind. Diese Eisenstifte rosten rasch nicht nur dann, wenn man die Funken zwischen den von ihnen getragenen Spitzen überspringen lässt, sondern auch dann, wenn man die Spitzen so weit von einander entfernt hat, dass während der mittelst eingeklemmter Drähte anderswohin geleiteten Entladungen zwischen jenen Spitzen gar keine Entladungen stattfinden. Die Ursache des Rostens ist nach dem vorher Mitgetheilten offenbar die Ozonerzeugung in der feuchten Luft durch die Spannung, welche auch dann an diesen Spitzen herrscht, wenn auf dem Wege einer andern Leitung die Ausgleichung der Elektricitäten gestattet ist, noch dazu, wenn hier grosse Widerstände zu überwinden sind.

Frémy und Becquerel sahen Ozon erzeugt werden in einer mit Sauerstoff gefüllten zugeschmolzenen Glasröhre, als diese zwischen die Spitzen des Ausladers einer Elektrisirmaschine gebracht wurde, so dass die Funken nicht durch die Glasröhre schlugen, sondern die äussere Oberfläche der-

selben beleckten: dass das Ozon hier durch elektrische Vertheilung erzeugt wurde, deuteten Frémy und Becquerel schon an.

Es ist nun klar, durch was der von Siemens und besonders der von v. Babo construirte Apparat zur Erzeugung des elektrisirten Sauerstoffs so ausgezeichnet ist vor einem Apparat, in welchem die elektrischen Entladungen zwischen Platinspitzen stattfinden. Die sogenannten stillen Entladungen, wie sie in jenen Apparaten stattfinden, sind es an sich nicht, welche das Ozon und Antozon erzeugen, sondern, dass dieselben und nur diese stattfinden, ist ein Zeichen dafür, so wie eine Folge davon, dass vermöge des sehr grossen Widerstandes trotz der beträchtlichen Anziehungsgrösse zwischen den beiden Elektricitäten, wie sie durch die grosse Annäherung der Pole der Inductionsrolle gegen einander bedingt ist, die Abgleichung beträchtlich verzögert ist, und in Folge davon sich nun hier um so beträchtlichere Spannungen ausbilden, je mehr jede der beiden Elektricitäten aus der Inductionsrolle durch die Anziehung Seitens der entgegengesetzten nach dem Orte hingezogen wird, wo man die Einwirkung auf den Sauerstoff beabsichtigt.

Die elektrische Spannung oder deren Wirkung ist das Aequivalent für die durch die bewegte Elektricität geleistete Arbeit. Da, wo die Bewegung, die Entladung theils durch die Form der nicht in einander gegenüberstehende Spitzen auslaufenden Pole, theils durch den Glasüberzug derselben gehemmt, verzögert ist, tritt stärkere Spannung auf, während als Aequivalent dafür in dem andern Falle, wo die Bewegung weniger Verzögerung findet, neben geringerer Spannung stärkere Wärmeerzeugung, von der Bewegung der mit den Funken losgerissenen Metalltheilchen abgesehen, zum Vorschein kommt. Die Spannung erzeugt, von anderen Leistungen, zu denen man sie zwingen kann, abgesehen, im Sauerstoff Ozon und Antozon, und so tritt denn die chemische Verwandtschaft dieser beiden „erregten“ Sauerstoffzustände als Aequivalent für die freie Wärme auf, deren Erzeugung in dem Falle der weniger verzögerten, unter Funken erfolgenden Entladungen einen Ausfall an Ozon- und Antozon-

Erzeugung mit sich bringt und bedingt. Feuchtigkeit der Luft befördert, erleichtert den Uebergang der Elektricität durch dieselbe, und so erklärt es sich, warum in feuchter Luft oder in feuchtem Sauerstoff so sehr viel weniger elektrisirter Sauerstoff in dem Apparat von Siemens und von v. Babo erzeugt wird, als in trocknem Gase. Zwar wissen wir, dass Ozon und Antozon im feuchten Zustande sich ausgleichen, und so eine nachträgliche Verminderung des Gehalts an elektrisirtem Sauerstoff zu Stande kommen muss; aber der Einfluss von Feuchtigkeit in dem Apparat ist so bedeutend, dass das letztgenannte Moment zur Erklärung nicht allein auszureichen scheint, während anderseits es nach dem Mitgetheilten nicht anders sein kann, als dass Alles, was bei sonst gleichbleibenden Bedingungen den Uebergang, die Bewegung der Elektricität erleichtert, also die Spannungen vermindert, die Elektrisirung des Sauerstoffs schwächen muss.

Wenn die Erzeugung des Ozons und Antozons eine Wirkung der elektrischen Spannung ist, wenn diese beiden Zustände oder Eigenschaften des Sauerstoffs entstehen, wie die elektrische Vertheilung in dem einem elektrisirten Körper genäherten elektrisch neutralen Körper, so bedarf es nur noch eines Schrittes, um zu sagen, die Erzeugung des Antozons und Ozons ist eine Wirkung der elektrischen Vertheilung, Antozon und Ozon sind positiv elektrischer und negativ elektrischer, mit positiver und mit negativer Elektricität geladener Sauerstoff, die durch Influenz aus dem gewöhnlichen, elektrisch neutralen Sauerstoff entstehen.

So lange von den beiden „erregten“ Sauerstoffzuständen nur der eine, das Ozon, bekannt war, half man sich damit, das Ozon für allotropischen Sauerstoff zu erklären, also für eine Modification des gewöhnlichen Sauerstoffs, analog den Allotropien einiger fester Körper, wie des Kohlenstoffs, des Phosphors. Diese Annahme war offenbar ein Nothbehelf, wie man sich denn auch sehr gesträubt hat, den Begriff der Allotropie auf einen gasförmigen Körper zu übertragen. In der That bietet sich ja bei den wohlbegründeten Vorstellungen über die Constitution der Körper hinreichend die

Möglichkeit dar zur Aufnahme der Vorstellung, dass die in die Constitution eines festen Körpers eingehenden Atome in verschiedener Weise angeordnet sein können, so dass ein und derselbe Körper verschiedene Krystallform, verschiedenes Verhalten zum Licht u. s. w. darbieten, in allotropischen Zuständen existiren kann. Die Uebertragung dieser Vorstellung auf gasförmige Körper dagegen stösst unter Beibehaltung derselben allgemeinen Grundanschauungen auf bedeutend grössere Schwierigkeiten oder erscheint vielmehr gradezu unmöglich, besonders bei näherer Erwägung grade der Verschiedenheit der Eigenschaften, welche zu erklären es beim Ozon und bei dem gewöhnlichen Sauerstoff galt. Zu sagen, das Ozon sei Sauerstoff im Entstehungsmomente, oder das Ozon wirke, wie Sauerstoff im Entstehungsmomente, so wie Houzeau z. B. das Ozon als Sauerstoff im état naissant bezeichnete, war offenbar Nichts weniger, als eine Erklärung des Wesens des ozonisirten Sauerstoffs. Wenn Frémy und Becquerel früher für Ozon den Namen elektrisirter Sauerstoff vorschlugen, so wollten sie damit nur die Darstellungsweise des Ozons, nämlich als unter dem Einfluss der Elektricität entstanden, bezeichnen, so wie ich oben gleichfalls diesen Ausdruck gebrauchte.

Lediglich vom rein chemischen Gesichtspunkt ausgehend und ohne Bezugnahme auf den hier vorliegenden Gegenstand hatten Laurent und Gerhardt, so wie auch Dumas, die Ansicht aufgestellt, dass die Elemente im freien Zustande nicht als aus einzelnen oder einzeln liegenden Atomen der wägbaren Substanz bestehend anzusehen seien, sondern als aus wenigstens je 2 zu einem Molekül vereinigten Atomen, freier Wasserstoff sei als (H H), freies Chlor als Chlorchlorür (Cl Cl) anzusehen, ein Molekül freien Sauerstoffs gleichfalls als aus mehren, wenigstens zwei Sauerstoffatomen zusammengesetzt. Ganz unabhängig hiervon und von ganz anderen Betrachtungen ausgehend war Clausius[1]) bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Natur der Bewegung, welche Wärme genannt wird, eben-

[1]) Poggendorff's Annalen Bd. 183. p. 644.

falls zu der Vorstellung gelangt, dass in den einfachen Gasen mehre Atome zu einem Molekül vereinigt seien, und dass z. B. das Sauerstoffmolekül aus zwei Atomen bestehe. Schönbein's Untersuchungen über das Ozon gaben Clausius dann Veranlassung, obige Vorstellung zur Erklärung des Wesens des Ozons zu benutzen. Gewisse Veranlassungen, meint er, können das zusammengesetzte Sauerstoffmolekül in seine beiden Atome zerlegen, und diese isolirten Sauerstoffatome, deren Verhalten gegenüber anderen Körpern verschieden sein muss von dem Verhalten der zum Molekül vereinigten je zwei Atome, sind das Ozon. Die Erzeugung des Ozons durch Elektricität geschieht nach Clausius in der Weise, dass die beiden ein Molekül bildenden Sauerstoffatome mit gleichnamiger Elektricität, negativer oder positiver, geladen werden und sich dann abstossen, so dass es zur Trennung kommt. Im Augenblick, da Sauerstoff aus Verbindungen frei wird, besteht er aus isolirten Atomen, daher besitzt der Sauerstoff im Entstehungsmomente, z. B. der bei der Wasserelektrolyse auftretende, die Eigenschaften des Ozons, oder ist Ozon; die meisten isolirten Atome vereinigen sich aber sofort zum Molekül, und nur ein kleiner Theil bleibt isolirt, kommt als Ozon zum Vorschein. Wenn der Phosphor langsam verbrennt, so würden zunächst die Sauerstoffmoleküle in isolirte Atome zerlegt, mit denen der Phosphor sich verbindet; nun kann es kommen, dass er sich nicht mit beiden aus einem Molekül entstehenden Atomen verbindet, sondern dass das eine von beiden vermöge der Wärme sich aus der Anziehungssphäre des Phosphors entfernt und als Ozon auftritt.

Weiter aber denkt Clausius daran, dass möglicherweise die beiden Sauerstoffatome, welche ein Molekül bilden, elektrisch entgegengesetzt seien, das eine elektropositiv, das andere elektronegativ. Der Phosphor ziehe vielleicht das elektronegative Atom stärker an, so dass das elektropositive sich leichter vom Phosphor entfernen könnte. Dabei verliere dann dies Atom theils durch Berührung mit anderen Gasmolekülen, theils durch Berührung mit der Gefässwand seine elektrische Spannung und könne dann gleich-

falls sich mit dem Phosphor verbinden, sobald es in gehörige Nähe gelange. Auch in einigen weiteren Ausführungen legt Clausius die Ansicht zum Grunde, dass die isolirten Sauerstoffatome ihren elektrisirten Zustand einbüssen können, wobei sie aber nicht aufhören Ozon zu sein; die Art der Elektricität aber, meint er, mit welcher sie geladen sein können, tritt als zweites Moment hinzu bezüglich der Neigung gewisse Verbindungen einzugehen, während diese grosse Neigung im Allgemeinen schon durch den isolirten Zustand der Atome bedingt sei. So könne denn auch das Ozon, wie es der im Moment des Freiwerdens befindliche Sauerstoff darstelle, activer sein, als anders erzeugtes Ozon, sofern jenes negativ elektrisirt frei werde. Mit Bezug auf die ersten Beobachtungen Schönbein's über reducirende Wirkungen des Ozons, Ausgleichung des Ozons mit dem Sauerstoff gewisser Verbindungen zu gewöhnlichem Sauerstoff, bemerkt Clausius, wie eben diese Wirkungen des Ozons sich mit Hülfe seiner Theorie vollkommen erklären, sofern die isolirten Sauerstoffatome, die das freie Ozon bilden, grosse Neigung haben, sich mit anderen zu Molekülen, d. h. zu gewöhnlichem Sauerstoff zu verbinden und so unter Umständen das Ausscheiden der gleichfalls isolirten Sauerstoffatome aus Verbindungen veranlassen können. In dem Umstande, dass die oben genannten Chemiker auf ganz anderem Wege zu denselben Vorstellungen gelangt waren, welche Clausius seiner Theorie zum Grunde gelegt hatte, erkennt derselbe eine wesentliche Stütze derselben. Schon früher, als Clausius, hatte de la Rive[1]) auf sehr ähnliche Weise das Wesen des Ozons zu erklären gesucht. Auch de la Rive geht davon aus, dass der gewöhnliche Sauerstoff aus zusammengesetzten Molekülen besteht, und dass die Elektricität die einzelnen Atome von einander isolirt, und diese isolirten Sauerstoffatome betrachtet auch de la Rive als das Ozon, gleichwerthig mit dem aus Verbindungen frei werdenden Sauerstoff. In den Molekülen nimmt de la Rive aber nicht je

[1]) Traité de l'électricité. Vol. I. II.

zwei Sauerstoffatome an, sondern mehr, und er nimmt ferner an, dass jedes Atom Sauerstoff einen positiv elektrischen und einen negativ elektrischen Pol besitzt. Wenn dieselben ein Molekül bilden, so bilden sie vermöge der Lagerung eine geschlossene Kette. Diese Vorstellung nimmt de la Rive deshalb auf, um zugleich die magnetische Eigenschaft des Sauerstoffs zu erklären, so fern nun in dem gewöhnlichen Stauerstoff permanente elektrische Ströme gegeben seien. Die isolirten Sauerstoffatome haben nun nach de la Rive auch nicht entgegengesetzt elektrische Zustände, sondern auch dann, wenn sie das Ozon bilden, haben sie alle einen positiven und einen negativen Pol und verhalten sich sämmtlich gleich. Dagegen nimmt de la Rive bei der langsamen Verbrennung des Phosphors Elektricitätsentwicklung an, und vermöge dieser Ozonerzeugung bei der Oxydation des Phosphors. De la Rive erwartet, das Ozon werde keine magnetische Eigenschaften haben, wie sie dagegen der gewöhnliche Sauerstoff besitzt.

Die Theorien von de la Rive und von Clausius sind zwar ähnlich unter sich, stimmen auch in einigen Vordersätzen vollkommen überein, jedoch weichen sie in der Ausführung erheblich aus einander. Clausius, das ist besonders hervorzuheben, nimmt die Möglichkeit differenter elektrischer Zustände für die isolirten Sauerstoffatome an, also positiv elektrisches Ozon und negativ elektrisches Ozon, welche Zustände von Einfluss sein können bei den chemischen Wirkungen des Ozons, welche aber nicht nothwendig vorhanden zu sein brauchen, damit der Sauerstoff Ozon, activer Sauerstoff sei.

Clausius hat diese Ansicht ausgesprochen zu einer Zeit, da Schönbein's Untersuchungen noch nicht zu der bestimmten Unterscheidung eines Antozons von dem Ozon geführt hatten: offenbar aber liegt die Thatsache, dass es zwei in einem Gegensatz zu einander stehende „erregte“ Sauerstoffzustände giebt, schon angedeutet, postulirt in der Theorie von Clausius, so weit das nach den damals vorliegenden Thatsachen nur irgend möglich war. Es ist nämlich nur nöthig, auf das Elektrisirtsein der isolirten Sauer-

stoffatome, so fern sie erregter, activer Sauerstoff sein sollen, ein grösseres Gewicht zu legen, der Art der Elektricität, mit welcher ein isolirtes Sauerstoffatom geladen ist, einen grössern Einfluss auf die chemischen Beziehungen des Atoms zu vindiciren, so dass sich die chemischen Beziehungen beider scharf und sehr entschieden von einander unterscheiden, während doch beide oxydirend wirken, d. h. beide activ, erregt sind, so passt die Theorie von Clausius sehr gut zu den Thatsachen, wie sie jetzt vorliegen und jedenfalls weit besser, als die Theorie von de la Rive, welche zwar dem Magnetismus des Sauerstoffs Rechnung zu tragen sucht, aber so wenigstens, wie sie vorliegt, die Möglichkeit nur eines Ozons, keines Antozons zulässt, weil sie die Möglichkeit differenter elektrischer Zustände der Sauerstoffatome nicht aufgenommen hat. Ich werde auf die Ansichten von Clausius und de la Rive noch zurückkommen.

Schönbein[1]), der atomistischen Theorie überhaupt abgeneigt, begnügte sich, nachdem er den zweiten erregten Zustand des Sauerstoffs, das Antozon entdeckt hatte, damit, das Thatsächliche im Verhalten des Ozons und Antozons, der Ozonide und Antozonide zu einander dadurch auszudrücken, dass er dasselbe dem Verhalten der beiden Elektricitäten zu einander verglich und unter Festhalten des Begriffs der Allotropie für die verschiedenen Sauerstoffzustände das Ozon und Antozon als chemisch polarisirten Sauerstoff bezeichnete. Doch hat Schönbein, wie bekannt, vom Anfang seiner Untersuchungen an das elektrische Verhalten des Sauerstoffs sehr berücksichtigt, und da nun durch Berührung mit Ozon das Platin, das Gold negativ polarisirt wird, indem eine Ozonschicht auf dem Metall haften bleibt, und ferner auch die Ozonide sich als elektronegative Körper verhalten, die Antozonide aber wie das Wasserstoffsuperoxyd sich elektropositiv verhalten, so bezeichnete Schönbein das Ozon als negativ-activen Sauerstoff, das Antozon als positiv-activen Sauerstoff.[2])

[1]) Baseler Verhandlungen. II, 1. p. 31.

[2]) Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Superoxyden

Schönbein hat bei diesen Bezeichnungen aber nicht an einen positiv und negativ elektrisirten Zustand des Sauerstoffs gedacht, wenigstens ist das nirgends ausgesprochen, vielmehr hob er speciell hervor, dass er ein entgegengesetzt elektromotorisches Verhalten der beiden Superoxydgruppen, der Ozonide und Antozonide, berücksichtige, wobei er also im Auge hatte, dass es sich um die Elektricitätserregung bei Berührung mit einem andern Körper, nicht um einen an sich schon vorhandenen elektrisirten Zustand handele. Offenbar aber gränzt die weniger eingehende, reservirt gehaltene Ansicht Schönbein's sehr nahe an die Theorie von Clausius an, so wie an eine Ansicht, wornach es sich bei Berührung von Platin z. B. und Ozon nicht erst um Erregung der beiden Elektricitäten, nicht um Erzeugung differenter elektrischer Spannungen handelt, sondern um eine auf dem Ozon bereits vorhandene elektrische Ladung.

In den Annales de Chimie et de Physique 1860. T. 60. p. 227 wird daran erinnert, dass Brodie bereits im Jahre 1850 eine Theorie von dem Zustandekommen der chemischen Verbindungen gab, in welcher die von Schönbein für den Sauerstoff aufgestellte Ansicht von zwei sich wie positiv und negativ zu einander verhaltenden Zuständen und einem neutralen Zustande bereits allgemeiner ausgesprochen war. Brodie ging von rein chemischen Gesichtspunkten aus, von den Wechselzersetzungen, und nahm auf den Sauerstoff speciell und auf das Ozon keinen Bezug, wie denn zu jener Zeit die Ueberzeugung, dass das Ozon Sauerstoff ist, noch keinesweges so befestigt war. Brodie's Theorie vereinigt in sich gewissermassen die oben erwähnten Ansichten von Gerhardt, Laurent, Dumas einerseits und die für den Sauerstoff nur ausgesprochene Ansicht Schönbein's anderseits, und steht eben deshalb auch der Theorie von Clausius nahe. Da dieselbe aber sich nicht speciell mit den hier vorliegenden Fragen beschäftigt, so werde ich auf dieselbe erst dann näher eingehen, wenn von der Erzeu-

und Sauerstoffsäuren und die chemisch gegensätzlichen Zustände des in ihnen enthaltenen thätigen Sauerstoffs. Baseler Verhandl. II, 1. p. 113.

gung des Ozons und Antozons beim Verbrennungsprocess die Rede sein wird.

Die Bemerkungen Weltzien's[1]) gegen die Ansicht Schönbein's gehen davon aus, dass die Existenz eines zweiten erregten Sauerstoffzustandes, des Antozons, im freien Zustande noch nicht erwiesen war.

Ozon und Antozon existiren im freien Zustande als zwei zu einander sich gegensätzlich verhaltende Zustände des Sauerstoffs oder als Eigenschaften, welche dem gewöhnlichen Sauerstoff ertheilt werden können. Sie stehen, wie schon Schönbein es hervorhob, in einem solchen Gegensatz zu einander, wie negative und positive Elektricität.

Indem ich mich hier zunächst nur an die durch Inductions- oder Reibungs-Elektricität bewirkte Erzeugung der beiden erregten Sauerstoffzustände halte, und auf die Erzeugung beim Oxydationsprocess erst später eingehen will, so spricht, wie schon hervorgehoben wurde, die Art und Weise, wie die Elektricität dieselben erzeugt, entschieden dafür, das Ozon und Antozon für durch Vertheilung entgegengesetzt elektrisirten Sauerstoff zu halten. Worin das Wesen des elektrischen Zustandes besteht, ist freilich hier ebenso unbekannt, wie bei anderen Körpern; aber bei der genannten Ansicht, welche ich für die den bis jetzt vorliegenden Thatsachen angemessenste halte, ist jedenfalls zunächst das gewonnen, dass wir in den drei Zuständen des Sauerstoffs nichts Anderes vor uns haben, als das Analogon zu den drei gegensätzlichen Zuständen, in welchen im Allgemeinen jeder Körper existiren kann, nämlich als elektrisch neutral zunächst und dem entgegengesetzt als elektrisirt, und zwar als mit positiver Elektricität und als mit negativer Elektricität geladen.

Bevor ich das erörtere, was sich ausser der Art des Erzeugtwerdens durch die Elektricität weiter zu Gunsten jener Ansicht beibringen lässt, will ich versuchen, dieselbe im Anschluss an bereits ausgesprochene und anderweitig begründete Ansichten näher zu präcisiren.

[1]) Ueber die Polarisation des Sauerstoffs, die Ozonide und Antozonide. Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 115. p. 121.

Gehen wir demgemäss davon aus, dass das Molekül gewöhnlichen, nicht activen Sauerstoffs wenigstens zwei ponderable Kerne, zwei Sauerstoffatome besitzt und sich wie ein elektrisch neutraler Körper verhält, in welchem die beiden Elektricitäten sich in gleichmässiger Durchdringung befinden, so wird ein mit positiver oder negativer Elektricität geladener in der Nähe befindlicher Körper vertheilend auf das Sauerstoffmolekül wirken. Machen wir nun die gewiss gerechtfertigte Annahme, dass der Character der Gase als Isolatoren, als Nichtleiter nur durch die Anordnung und gegenseitigen Beziehungen der Moleküle bestimmt ist, so können wir uns ein aus zwei Sauerstoffatomen zusammengesetztes Sauerstoffmolekül im Innern als Leiter vorstellen: das heisst wir können die Annahme machen, dass innerhalb dieses Moleküls die Elektricität sich von einem zum andern Atom bewegen kann, während sie sich nicht (resp. sehr schwer) von einem solchen Molekül zu einem andern bewegen kann, sondern von Molekül zu Molekül nur Vertheilung stattfindet, worin eben der Character als Nichtleiter oder Dielectricum begründet ist.

Unter dieser Voraussetzung wird nun die Wirkung der elektrischen Vertheilung in dem Sauerstoffmolekül die sein, dass das eine der dasselbe zusammensetzenden Atome mit positiver, das andere mit negativer Elektricität geladen wird. In diesem Zustande wirkt ein Molekül wieder vertheilend auf das folgende und so fort. Ist nun die elektrische Vertheilung kräftig genug, so können die beiden Sauerstoffatome, von denen das eine von dem vertheilend wirkenden Körper angezogen, das andere abgestossen wird, von einander gerissen werden, das zuerst im Innern polarisirte Molekül zerfällt dann in zwei, schlechtweg so zu nennende, isolirte Sauerstoffatome, oder Moleküle mit einfachem Sauerstoffatom, die entgegengesetzt elektrisirt sind, und diese sind, wie in der Theorie von de la Rive und von Clausius der erregte, der chemisch active Sauerstoff, und zwar ist das positiv-elektrische Atom Antozon, das negativ-elektrische Ozon.

Faraday hat gezeigt, dass die von einem elektrisirten Körper ausgehende Influenz, die elektrostatische Induction

in einem in der Nähe befindlichen Leiter vermittelt wird durch die von Molekül zu Molekül fortschreitende elektrische Polarisation des zwischen liegenden Dielectricum. Die dem Entstehen von Ozon und Antozon vorausgehende Polarisation der Sauerstoff-Moleküle ist, nach meiner Ansicht, diese Polarisation, vermöge welcher der Sauerstoff als Dielectricum die elektrische Vertheilung zwischen einem elektrisirten Körper und einem in der Nähe befindlichen Leiter vermittelt. Diese Rolle können alle Dielectrica übernehmen, alle Gase. Wenn man nun annimmt, dass diejenigen Gase, in denen durch elektrische Vertheilung keine dem Ozon und Antozon analoge „erregte" Zustände erzeugt werden können, aus einfachen Molekülen, nämlich solchen bestehen, in denen nicht je zwei ponderable Atome, sondern nur je eines enthalten ist, so kann die elektrische Vertheilung in einem solchen Gas-Molekül nur zwei entgegengesetzt elektrische Pole, die an einem Atom sich befinden, erzeugen, wie es die Annahme Faraday's ist, aber es kann dann niemals durch Vertheilung zu einer Trennung zweier mit entgegengesetzter Elektricität geladener Atome oder Moleküle kommen: zur Vermittlung der elektrostatischen Induction nach einem Leiter genügt aber vollkommen die Polarisation, diese kann bei allen Gasen wie auch beim Sauerstoff zu Stande kommen; beim Sauerstoff aber sind es vermöge des im Innern, für sich allein sich als Leiter verhaltenden, aus zwei Atomen zusammengesetzten Moleküls nicht zwei Hälften oder Zonen eines Atoms, welche die beiden Pole darstellen, sondern je ein Atom bildet einen Pol, und deshalb kann die Polarisation dazu führen, dass die beiden Pole, d. h. die beiden entgegengesetzt elektrisirten Atome von einander gerissen werden. Wenn es noch andere Gase giebt, die durch elektrische Vertheilung analog dem Sauerstoff zerlegt werden können in positiv- und negativ-elektrische Moleküle, so würde dann für diese auch dieselbe Annahme wie für den Sauerstoff gelten können.

Wenn zwischen einem elektrisirten Körper und einem Leiter Sauerstoff das die Influenz vermittelnde Dielectricum bildet, so wird es in dem Masse weniger leicht zur Trennung

der beiden entgegengesetzt elektrisirten Sauerstoffatome eines Moleküls kommen, je mehr die beiden Elektricitäten des Sauerstoffs beschäftigt sind mit der Vertheilung in dem Leiter und dadurch die zwischen dem vertheilenden und dem vertheilten Körper liegenden Sauerstoffatome in ihrer Lage fixirt werden. Es erscheint also als ein Aequivalent für die in dem einen Falle auftretende Vertheilung in dem Leiter und für die dadurch z. B. bewirkte Bewegung ponderabler Masse in dem andern Falle Ozon und Antozon, nämlich die chemische Affinität, die chemische Activität des polarisirten Sauerstoffs, sofern diese Polarisation zu einer Trennung der beiden Atome eines Moleküls führt.

Der Sauerstoff in den beiden elektrisirten Zuständen hat grosse Neigung, sich chemisch mit anderen Atomen zu verbinden, diese zu oxydiren; aber es hängt von der Art der Elektricität, mit der das Sauerstoffatom geladen ist, ab, mit welchen oxydirbaren Atomen es Neigung sich zu verbinden hat. Dies ist nur der Ausdruck dessen, was die Erfahrung lehrt. So hat das positiv-elektrische Antozon grosse Neigung sich mit Wasser zu verbinden, dagegen nicht, sich mit Kalium, Jod, mit vielen anderen Körpern zu verbinden, mit welchen dagegen das negativ-elektrische Ozon sich zu vereinigen grosse Neigung hat, welches zum Wasser dafür nicht die grosse Affinität besitzt, wie das Antozon. Die oxydirbaren Körper sondern sich darnach zunächst in zwei Gruppen, die, wie es scheint, von sehr ungleicher Grösse sind, die Körper der einen Gruppe verbinden sich mit Ozon, das scheint die bei weitem grössere Gruppe zu sein, die zur andern Gruppe gehörigen verbinden sich mit Antozon. Es giebt aber höchst wahrscheinlich auch Körper, welche sich sowohl mit Ozon, als mit Antozon verbinden können, und zwar ist damit noch nicht gemeint, dass sie successive, indem sie sich höher oxydiren, Ozon und Antozon aufnehmen können, vielmehr ist der Fall gemeint, dass ein Atom sich anstatt mit Ozon auch mit Antozon zu derselben Verbindung vereinigen kann, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Verbindung mit dem einen der beiden leichter erfolgt, als die mit dem andern. Hier entstehen dann wieder

zwei Gruppen, die vielleicht in einander übergehen oder aneinander gränzen durch solche Körper, bei denen der Unterschied in der Affinität zum Ozon und Antozon gering ist, während anderseits diese beiden Gruppen übergehen in die beiden erstgenannten Gruppen solcher Körper, die sich nur mit der einen Art der beiden elektrisirten Sauerstoffatome verbinden. Jedes zusammengesetzte chemische Molekül, welches schon Sauerstoff enthält, wird, sofern es nämlich noch mehr Sauerstoff aufnehmen kann, also noch oxydirbar ist, als ein besonderer Körper in einer jener Gruppen seinen Platz haben. So gehört z. B. Wasserstoff in die Gruppe, welche sich vorzugsweise oder allein mit Ozon verbindet, Wasser aber gehört in die Gruppe, welche sich vorzugsweise mit Antozon verbindet. Vorstehende Annahmen stützen sich auf bereits bekannte Thatsachen, die zum Theil noch im Verlauf der Untersuchung nähere Erörterung finden.

So viel bis jetzt bekannt ist, ist der Sauerstoff, wenn er im erregten, activen Zustande sich befindet, entweder Ozon, oder Antozon: wir kennen keine dritte Art erregten Sauerstoffs. Wo also der chemisch active Zustand des Sauerstoffs sich findet, da ist auch zugleich einer der beiden scharf ausgesprochenen Gegensätze der Beziehungen der beiden Arten von erregtem Sauerstoff zugegen, oder, wenn der erregte Sauerstoff aus dem freien neutralen Sauerstoff entstand, beide Gegensätze sind zugleich vorhanden. Sind nun diese gegensätzlichen Beziehungen bedingt durch den entgegengesetzt elektrisirten Zustand, ist das Erregtsein des Sauerstoffs geknüpft an das Bestehen des elektrisirten Zustandes, so ist auch die einfachste Annahme, dass der erregte, der chemisch-active Zustand des Sauerstoffs identisch ist mit dem elektrisirten Zustande als Gegensatz zu dem elektrisch neutralen Zustande, und sofern der elektrisirte Zustand ein positiv elektrischer und ein negativ elektrischer sein kann, giebt es einen positiv-activen und einen negativ-activen Sauerstoff nach Schönbein's Bezeichnung, aber ausserdem nur noch einen elektrisch-neutralen = chemisch-neutralen Sauerstoff.

Dies ist eben der Punkt, wo die jetzt vorliegenden Thatsachen zwingen, von der Theorie von Clausius in

ihrer speciellen Ausführung abzuweichen, in welcher der elektrisirte Zustand der isolirten Sauerstoffatome nur eine untergeordnete, eine Nebenrolle hatte, und das Hauptgewicht auf dem Isolirtsein der Sauerstoffatome gegenüber den aus je zwei Atomen bestehenden Molekülen des gewöhnlichen Sauerstoffs liegen sollte. Allerdings unterscheidet sich nach der hier entwickelten Ansicht der erregte Sauerstoff nicht nur dadurch von dem gewöhnlichen, dass jener elektrisirt, dieser elektrisch neutral ist, sondern auch dadurch, dass der elektrisirte Zustand an isolirten Sauerstoffatomen haftet, der neutrale Sauerstoff aus je zwei Atomen, d. h. aus dem Doppelten überhaupt besteht; aber das Isolirtsein der Sauerstoffatome, was doch zunächst nur ein die Vorstellung erleichterndes Bild ist, bedingt nicht an sich den erregten Zustand.

Man kann fragen, ob das zunächst elektrisirte isolirte Sauerstoffatom seine elektrische Ladung verlieren und isolirt bleiben kann, und ob es dann noch andere Eigenschaften zeigt, als der gewöhnliche Sauerstoff. Erregter Sauerstoff in dem bisherigen Sinne ist es dann nicht mehr, sofern es nicht mehr Ozon oder Antozon ist. Allerdings kann man nun annehmen, dass ein isolirtes Sauerstoffatom vollkommen unelektrisch gedacht, andere Beziehungen haben würde, als das aus dem Doppelatom bestehende Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs, wie denn in Clausius' und de la Rive's Theorie eben nur das Isolirtsein des Atoms den chemisch-activen, den Ozon-Zustand bedingen sollte; aber offenbar ist es keineswegs nothwendig, sich vorzustellen, dass ein isolirtes Sauerstoffatom, sofern es isolirt ist, an und für sich grade die Eigenschaft besitzt, vermöge welcher die chemische Verbindung, die Oxydation zu Stande kommt. Zugegeben, dass von der Elektricität ganz abgesehen ein aus einem ponderablen Atom bestehendes Sauerstoffmolekül etwas Anderes ist, als ein aus zwei oder mehren bestehendes, so braucht man doch nicht anzunehmen, dass die Verschiedenheit sich zu erkennen giebt in den chemischen Beziehungen zu oxydirbaren Substanzen.

So lange nun ein solcher sowohl vom Ozon und Antozon, als auch vom gewöhnlichen neutralen Sauerstoff ver-

schiedener vierter Sauerstoffzustand nicht aufgefunden ist, wird man annehmen dürfen, entweder, dass das Isolirtsein der Sauerstoffatome und das Elektrisirtsein derselben zusammenfällt, und dass, sobald die isolirten Sauerstoffatome ihre elektrische Ladung verlieren, sich je zwei wieder zu gewöhnlichem Sauerstoff vereinigen, oder dass, indem das Elektrisirtsein allein den erregten Zustand des Sauerstoffs bedingt, das blosse Isolirtsein der Sauerstoffatome an und für sich keinen Unterschied im Verhalten des Sauerstoffs gegenüber anderen Atomen, d. h. in Bezug auf den Oxydationsprocess, von dem Verhalten des gewöhnlichen Sauerstoffs bedingt. Bei den untergeordneten Schwierigkeiten, auf welche man bei jeder dieser beiden Annahmen bei weiterer Verfolgung stossen mag, muss man sich daran erinnern, dass, wie schon bemerkt, die Vorstellung von den Atomen und Molekülen doch immer nur ein zum Verständniss und zur Darstellung sehr vieler Erscheinungen brauchbares Bild ist.

Wenn der Sauerstoff dem Elektrisirtsein seine chemische Activität verdankt, wenn vermöge des elektrisirten Zustandes des Sauerstoffs und nach Massgabe der Art der Ladung Anziehung besteht zwischen ihm und den oxydirbaren Atomen, dann ist das, was man chemische Affinität des Sauerstoffs zu den oxydirbaren Körpern nennt, elektrische Spannung. Die Betrachtung des Ozons und Antozons führt in der That von einer neuen Seite her auf eine elektro-chemische Theorie. Diesen Gedanken weiter auszuführen an der Hand einer Anzahl von Thatsachen, bietet sich am Ende dieses und im nächsten Abschnitt dieser Untersuchung Gelegenheit. De la Rive legte ein Gewicht darauf, dass seine Theorie des Sauerstoffs und Ozons gegenüber der von Clausius geeignet sei, Rechenschaft über den Magnetismus des Sauerstoffs zu geben: in ähnlicher Weise liesse sich auch wohl die hier aufgestellte Theorie modificiren, ich hatte aber zunächst keine Veranlassung, darauf einzugehen.

Es mögen hier zunächst einige oben über das Verhalten des freien Ozons und Antozons mitgetheilte Thatsachen im Sinne der aufgestellten Ansicht gedeutet werden. Sind die

beiden Elektricitäten auf zwei von einander isolirten Körpern angesammelt, so halten sie sich gegenseitig gebunden, ein ursprünglich elektrisirter Körper, dessen Ladung gebunden erhalten wird, zeigt nicht die Eigenschaften eines elektrisirten Körpers: Ozon und Antozon können sich gegenseitig gebunden halten; dies zeigt sich auf's Deutlichste an der Bindung des Antozons durch das Ozon, für das Umgekehrte liegen keine Beobachtungen vor. Eine Eigenschaft des positiv-elektrisirten Sauerstoffs ist es, Wasserdampf anzuziehen und zu einem Nebel zu verdichten, hieran wird, wie oben gezeigt wurde, das Antozon verhindert durch das Ozon, jene Eigenschaft des Antozons wird also bei Gegenwart des Ozons so zu sagen latent. Ausserdem, als eine Sache für sich, gleichen sich Ozon und Antozon bei Gegenwart von Wasserdampf aus, es verschwindet Ozon und Antozon. Der Wasserdampf tritt als Leiter zwischen den beiden entgegengesetzt elektrisirten Sauerstoffatomen auf und vermittelt die Ausgleichung der elektrischen Spannungen, ebenso wie zwischen zwei entgegengesetzt elektrisirten Molekularaggregaten. Immer aber verhält sich der Sauerstoff als sogenannter Nichtleiter, der bei Gegenwart von Wasserdampf seinen elektrischen Zustand nicht so rasch verliert, wie ein Leiter, Ozon und Antozon gleichen sich nicht so momentan vollständig aus im feuchten Zustande, dass nicht das Antozon zugleich noch seine Beziehungen zu anderen Körpern geltend machen könnte, resp. durch Bindung Seitens des Ozons vor der Ausgleichung mit diesem daran verhindert werden könnte: darauf beruhet es, dass sich die Verhinderung der Nebelbildung bei Anwesenheit des Ozons nachweisen lässt, wie oben mitgetheilt wurde.

Zwischen dem positiv elektrischen Antozon und dem Wasser besteht starke Anziehung; da das Wasser zugleich die Elektricität einem Nichtleiter entziehen kann, so wird das Antozon im feuchten Zustande allmählich entladen: das ist das Abklingen des feuchten Antozons, die Entladung des Antozons ist identisch mit Verschwinden des Antozons, denn nur dem Elektrisirtsein verdankt der Sauerstoff die Antozon-Eigenschaft, somit muss das Antozon das zuerst herangezo-

gene und zu Nebel verdichtete Wasser nach und nach wieder fahren lassen, weil das Wasser ihm seine Ladung nach und nach entzieht. Da aber das Antozon in trockner gewöhnlicher Luft oder in trocknem gewöhnlichen Sauerstoff und in Berührung mit der Wand eines Glasbehälters ebenfalls nach und nach abklingt, jedoch langsamer, als bei Gegenwart von Feuchtigkeit, so müssen auch unter diesen Umständen Momente vorhanden sein, welche dem Antozon nach und nach seine Ladung entziehen. Man könnte hier vielleicht daran denken, dass das Glas vorzugsweise positiv elektrisch wird und mitwirkte dazu, dem positiv-elektrischen Antozon die Ladung zu entziehen; indessen ist es, aus später erst mitzutheilenden Gründen, besonders wahrscheinlich, dass sich der positiv-elektrische Zustand des Antozons allmählich über die nicht elektrisirten Sauerstofftheilchen ausbreitet, und diese sämmtlich eine sehr schwache positive Ladung annehmen, die nicht stark genug ist, um sich unter den Umständen geltend zu machen, unter denen sich das Antozon mit seiner characteristischen Eigenthümlichkeit geltend macht, wohl aber in ähnlicher Weise unter anderen Umständen. Ich werde im letzten Abschnitt ganz bestimmte Thatsachen mittheilen, welche die eben ausgesprochene Ansicht rechtfertigen.

Im völlig trocknen Zustande klingt das Antozon bei Gegenwart von Ozon bedeutend langsamer ab, als unter sonst gleichen Umständen für sich allein: das Ozon hält das Antozon gebunden und verhindert die eben genannte Ausbreitung der Ladung des Antozons. Sofern das Ozon dies thut, und nun doch schliesslich das Antozon verschwunden ist, ist anzunehmen, dass beide zwar sehr langsam, aber doch endlich ihre Spannungen gegenseitig ausgeglichen haben, und zu erwarten, dass dabei auch ein grösserer Theil des Ozons verschwunden ist, als wenn das Antozon zu einem bedeutenden Theile seine Ladung auf andere Weise verliert, als durch Ausgleichung mit dem Ozon. Die oben mitgetheilten Thatsachen entsprechen dem.

Zwischen Ozon und Wasser besteht sehr geringe Anziehung, die Ozontheilchen kommen mit dem Wasser

nicht in so nahe Berührung, wie die Antozontheilchen; es entzieht daher das Wasser dem Ozon seine Ladung nicht oder nicht merklich; und man muss ferner auch annehmen, dass die nicht elektrisirten Sauerstofftheilchen weniger Neigung haben, über sich die negative Ladung des Ozons auszubreiten, als die positive des Antozons. So ist das Ozon für sich unter den Umständen, unter denen das Antozon allmählich abklingt, beständig. Dagegen giebt es andere Umstände, unter denen das Antozon beständiger sein würde, als das Ozon. Indem hier noch die Fälle nicht berücksichtigt werden sollen, in denen der eine oder andere der beiden Sauerstoffzustände eine chemische Verbindung eingeht und dadurch aus dem freien Zustande zum Verschwinden kommt, so soll zunächst nur daran erinnert werden, dass, so wie das Antozon am Wasserdampf adhärirt oder umgekehrt und Nebel bildet, dem vergleichbar das Ozon an edlen Metallen adhärirt, ohne sich mit ihnen chemisch zu verbinden, am Platin oder Gold, und dass es seinerseits an diese Leiter seine negative Ladung allmählich abgiebt, so wie das Antozon seine positive Ladung an den Wasserdampf allmählich abgiebt. Man kann behaupten, dass Ozon in einem Platingefäss oder Goldgefäss ebenso wenig beständig sein würde, wie Antozon in einem Glasgefäss in feuchtem Zustande: in beiden Fällen tritt der elektrisirte Sauerstoff nicht in chemische Verbindung, sondern er verschwindet, verwandelt sich in gewöhnlichen Sauerstoff, indem er seine elektrische Ladung allmählich an andere Körper verliert.

Die Anziehung, welche zwischen Antozon und Wasser besteht, kann sich in doppelter Weise äussern, entweder es entsteht Wasserstoffsuperoxyd oder Nebel: abgesehen hier von dem Abklingen des Antozons kommt es, wie oben erörtert wurde, auf den Aggregatzustand des Wassers an, ob Wasserstoffsuperoxyd oder Nebel gebildet wird. In gewisser Weise analog kann das Resultat der zwischen Ozon und den schweren Metallen bestehenden Anziehung verschieden sein: mit den einen dieser Metalle geht das Ozon eine chemische Verbindung ein, es oxydirt sie, wie das Antozon das tropfbar flüssige Wasser; mit anderen, welche im All-

gemeinen auch oxydirbar sind, kann das Ozon unter denselben gewöhnlichen Verhältnissen keine chemische Verbindung eingehen, was nur darin begründet sein kann, dass diese Metalle unter gewöhnlichen Umständen eine Molekularconstitution haben, bei der das Eintreten des Ozons zum Oxyd nicht stattfinden kann; die Anziehung zwischen diesen Metallen, wie Platin und Gold, und Ozon führt dazu, dass das Ozon auf der Oberfläche dieser Metalle haftet, darauf verdichtet wird und seine Ladung allmählich an dieselben verliert, dies ist das Analogon zu der Nebelbildung des Antozons mit dampfförmigem Wasser.

Dass eine Platin- oder Goldplatte beim Eintauchen in Ozon-haltige Luft negativ polarisirt wird, ist eine der am frühesten von Schönbein entdeckten Thatsachen über die Wirkungen des Ozons. Bilden zwei vollkommen gleichartige Platinplatten die metallischen Enden einer Multiplicatorrolle, die durch Wasser oder mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser geschlossen ist, und hat man sich überzeugt, dass nach dem Herausheben der einen Platte und Abtrocknen zwischen Fliesspapier beim Wiedereintauchen keine Ablenkung der Magnetnadel erfolgt, so braucht man diese abgetrocknete Platte nur einen Augenblick in eine Flasche mit Ozon-haltiger Luft zu senken, um beim Wiedereintauchen eine starke Ablenkung der Nadel zu beobachten, deren Richtung einen Strom anzeigt, bei welchem die positive Elektricität von der in Ozon getauchten Platte durch den Multiplicatordraht zu der andern Platinplatte strömt. Es verhält sich also die gewöhnliche Platinplatte positiv gegen die, welche in Ozon getaucht war, durch Berührung mit Ozon wird das Platin noch negativer, als es an und für sich ist, es zieht die negative Elektricität bei der Berührung mit Wasser noch weniger stark an, als es dies im gewöhnlichen Zustande thut. Wie schon Schönbein bemerkte, kann das in Ozon getauchte Platin seine negative Polarisation längere Zeit bewahren; im Kreise des Multiplicators verliert sie sich schneller, doch dauert auch hier der Strom, allmählich abnehmend, eine Weile an.

Die Erscheinung beruhet offenbar darauf, dass, wie

schon vorher bemerkt, das Ozon auf dem Platin haftet, vermöge derselben zwischen allen Körpern der Spannungsreihe einerseits und dem Ozon anderseits bestehenden Anziehung, welche bei den elektro-positiveren Metallen zur Oxydation unter gewöhnlichen Verhältnissen führt; indem das Ozon auf der Platinoberfläche verdichtet wird, büsst es von seiner Eigenschaft als Nichtleiter ein und giebt seine negative Ladung nach und nach an das Platin ab oder gleicht sich mit der aus dem Platin angezogenen positiven Elektricität aus, so dass das Platin negative Ladung annimmt, somit büsst das Platin an Anziehung zu negativer Elektricität ein, tritt also gegenüber gewöhnlichem Platin in eine Stellung, wie sie z. B. das Kupfer gegenüber dem Zink einnimmt. Die Entladung des Ozons erfolgt nur nach und nach, und das Ozon als solches verschwindet dabei, sofern es die dasselbe vom gewöhnlichen Sauerstoff unterscheidenden Eigenschaften nur der negativen Ladung verdankt. Weiteres über die Polarisation vergl. unten. Die leichter oxydirbaren Metalle werden durch das Ozon nicht negativ polarisirt, sondern oxydirt unter denselben Umständen, sie ziehen gleichfalls die negative Elektricität des Ozons an, aber stärker, und der Träger derselben tritt selbst in das Metall ein.

Wenn auf diese Weise unter der Voraussetzung, dass Ozon und Antozon elektrisirter Sauerstoff sind, das Ozon als negativ elektrisirt sich erweist, so fragt sich nun, ob sich in ähnlicher Weise die positive Ladung des Antozons nachweisen lässt.

Eine in Antozon getauchte Platinplatte nimmt keine Ladung an. Stellt man den Versuch mit elektrisch erzeugtem, völlig desozonisirten, trocknen oder feuchten Antozon an, so verändert sich die Platinplatte gar nicht. Hält man die Platte in das aus Bariumsuperoxyd beim Eintragen in Schwefelsäure entwickelte Antozon, so beobachtet man zuweilen beim Eintauchen der Platte einen Strom so, als ob dieselbe negativ polarisirt wäre, und so hat es auch Schönbein[1]) angegeben. Schönbein schloss daraus auch, dass

[1]) Baseler Verhandl. III. 2. p. 163.

sowohl Ozon, wie Antozon das Platin negativ polarisiren; er fügte jedoch hinzu, dass die durch das aus Bariumsuperoxyd entwickelte Gas polarisirte Platinplatte sich positiv gegen eine durch Ozon geladene verhalte. Ich kann jenem Schlusse Schönbein's nicht beitreten, dass nämlich das Antozon das Platin negativ polarisire; denn ich bemerkte, dass dann, wenn beim Eintauchen der über das mit Schwefelsäure zersetzte Bariumsuperoxyd gehaltenen Platinplatte jener Strom entstand, die Bedingungen zum Anspritzen der Säure an die Platte stattgefunden hatten: eine absichtlich mit concentrirter Schwefelsäure bespritzte Platinplatte verhielt sich ebenso, beim Eintauchen in die im Kreise des Multiplicators befindliche verdünnte Säure entstand gleichfalls ein Strom, der eine negative Polarisation der Platinplatte vortäuschte. Wurde die Platinplatte mit Kalilösung benetzt eingetaucht, so entstand ein Strom in entgegengesetzter Richtung. Wenn die Gelegenheit zur Verunreinigung der Platinplatte beim Eintauchen in Antozon vermieden wurde, so entstand kein Strom, und ich schliesse daher, dass das Antozon das Platin gar nicht polarisirt.

Hieraus darf nun aber keinesweges geschlossen werden, dass das Antozon keine elektrische Ladung besitzen könne. Das Platin in Ozon zu tauchen, Ozon sich auf dem Platin verdichten und sich durch das Platin entladen zu lassen, ist eine Methode, die elektrische Ladung des Ozons nachzuweisen, welche sich auf bestimmte Eigenschaften des Ozons, auf eine gewisse zwischen Ozon und Platin obwaltende Beziehung stützt. Das Antozon hat ganz andere, gradezu entgegengesetzte Eigenschaften, als das Ozon, es herrscht zwischen Platin und Antozon nicht dieselbe Beziehung, wie zwischen Platin und Ozon, und deshalb kann nicht mit Bestimmtheit erwartet werden, dass beim Antozon sich jene Methode ebenso anwendbar erweise, wie beim Ozon: sie ist in der That nicht anwendbar. Zwischen allen Metallen und dem Ozon besteht eine starke Anziehung, vermöge dieser oxydirt das Ozon die meisten unter gewöhnlichen Umständen, und vermöge derselben adhärirt es dem Platin und kann sich durch dasselbe entladen. Zwischen dem Antozon und

den Metallen besteht eine viel schwächere Anziehung; das Antozon adhärirt dem Platin nicht in dem Masse, wie das Ozon, und deshalb wird das Platin durch Antozon nicht polarisirt. Das Wasser aber bildet den Gegensatz zu den Metallen, zum Wasser hat das Ozon sehr geringe Anziehung, dagegen besteht grosse Anziehung zwischen Antozon und Wasser; hier also bietet sich die Gelegenheit, jene Methode mit der durch die Natur der Sache gebotenen Veränderung in der That auch für das Antozon in Anwendung zu bringen. So wie das Ozon am Platin haftet, so haftet das Antozon am Wasser. Wasser bildet mit Antozon Wasserstoffsuperoxyd, und Wasserstoffsuperoxyd verhält sich positiv gegenüber reinem Wasser, wie durch Becquerel und Schönbein bereits bekannt ist. Indem sich dieses positive Verhalten des in den Multiplicatorkreis eingeschalteten Wasserstoffsuperoxyds durch den Strom kund giebt, wird das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, dies aber bedeutet Verschwinden des Antozons, welches sich in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt: Wasserstoffsuperoxyd ist durch Antozon positiv polarisirtes Wasser (vergl. unten). Der Versuch ist durchaus das Analogon zu jenem, der die negative Elektricität des Ozons ergiebt. Denselben Gegensatz, welchen das negativ polarisirte Platin, gewissermassen ein Ozonid, einerseits und das positiv polarisirte Wasser, ein Antozonid, anderseits zeigen, zeigen, wie schon Schönbein hervorgehoben hat, die übrigen Ozonide und Antozonide.

Es fragt sich nun weiter, ob sich der elektrisirte Zustand auch an dem freien Ozon und Antozon, als elektrische Spannung, nachweisen lässt. Wenn Ozon mit negativer Elektricität geladener Sauerstoff ist, so könnte man erwarten, dass diese Ladung elektrische Vertheilung bewirkte und sich also am Elektroskop nachweisen liesse. Ich habe viele Versuche angestellt nach Art der Versuche, durch welche elektrische Spannungen in der Atmosphäre nachgewiesen werden, habe jedoch hier nur negative Resultate erhalten. Wenn die mancherlei Fehlerquellen, welche bei diesen Versuchen mit dem Elektroskop, welches möglichst empfindlich gemacht werden musste, zu berücksichtigen sind, wie z. B.

Ladungen der Glaswand der Röhren und Behälter, durch welche und in welche man die Gase strömen lässt, Elektrisirtwerden des Glases durch den Luftstrom u. s. w., vermieden wurden, so wurden niemals Ladungen des Elektroskops erhalten, weder vom Ozon, noch vom Antozon. Ich will nun zwar die Möglichkeit zugeben, dass die elektroskopischen Vorrichtungen hätten noch feiner und empfindlicher sein können, als ich sie anwendete, doch habe ich nach meinen Versuchen wenig Hoffnung, dass mit den Mengen von Ozon und Antozon, wie sie auf die oben angegebene Weise erzeugt und isolirt werden können, am Elektroskop Wirkungen erhalten werden können. Haben wir z. B. in einer Flasche eine Atmosphäre mit Ozon, so sind die Ozontheilchen gleichmässig in dem ganzen Raum verbreitet. Wird z. B. ein mit dem Elektroskop in Verbindung stehender Draht, eine Platinspitze in jene Atmosphäre eingetaucht, so finden sich in der Nähe dieser Spitze nur wenig Ozontheilchen. Nur diese in unmittelbarer Nähe befindlichen Ozontheilchen aber können mit der Elektricität des Drahts in Wechselwirkung treten, denn eine Polarisation der ursprünglich nicht polarisirten Gasmoleküle durch das Ozon kann bei der gleichmässigen Vertheilung des Ozons eben so wenig stattgefunden haben, wie ein Leiter polarisirt wird, wenn sich dieselbe Elektricität in gleicher Spannung und Nähe zu seinen beiden Seiten auf je einem Körper angesammelt findet. Nun zieht das Metall zwar das Ozon an, letzteres haftet auf demselben, und so muss es allerdings, bevor es zur Entladung des Ozons in das Metall kommt, zu einer vertheilenden Wirkung kommen, diese sowohl, wie auch die allmählich stattfindende Ladung durch Mittheilung oder Ausgleichung der negativen Ladung des Ozons mit positiver Elektricität des Platins muss im Allgemeinen auch durch das Elektroskop nachweisbar sein, aber da es sich um Ozon von so geringer Dichtigkeit handelt, welches zur Wirkung kommt, so ist es wohl von vornherein sehr unwahrscheinlich, dass die Spannungen rasch und stark genug entstehen, um z. B. eine Divergenz der Goldblättchen zu bewirken und nicht vielmehr ebenso allmählich, wie sie entstehen, von dem

Leiter aus sich wieder verlieren; die Stromwirkungen können dabei doch verhältnissmässig bedeutend sein. Der Fall ist in gewisser Weise ganz analog dem Falle bei der voltaischen Säule mit ihren starken Stromwirkungen und relativ schwachen Spannungswirkungen. Wenn man sämmtliches Ozon, welches in einer Flasche voll elektrisirter Luft enthalten ist, auf einen kleinen Raum vereinigen könnte, so würden sicher merkliche Spannungswirkungen zu erhalten sein; zu Stromwirkungen lässt sich die ganze Menge benutzen, und die Summe derselben ist sehr gross, denn wenn man wollte den Ozongehalt eines Luftvolumens dadurch verbrauchen, dass man immer von Neuem eine Platinplatte eintauchte und den Polarisationsstrom zu Stande kommen liesse, so würde man für lange Zeit verhältnissmässig starke Stromwirkungen haben können, ebenso, wie eine Säule für lange Zeit einen Strom liefert und die Spannung jeweils an den Polen im nicht geschlossenen Zustande vielleicht so gering ist, dass sie nur mit Hülfe des Condensators nachweisbar ist. Für das Antozon gilt Aehnliches, wie eben für das Ozon bemerkt wurde, und es kommt nun noch für die ganze Untersuchung der Umstand in Betracht, dass eine Trennung des Ozons vom Antozon oder umgekehrt nicht anders als unter Feuchtwerden der Gase möglich ist, ferner nicht ohne Verlust an dem einen, wie am andern, und beim Antozon bringt die nachträgliche Trocknung Zeitverlust und damit wiederum Verlust am Antozon selbst mit sich, wegen seines Abklingens.

Somit sind die Ursachen, weshalb es bis jetzt nicht gelang, das Ozon und Antozon als elektrisirten Sauerstoff auf elektroskopischem Wege nachzuweisen, wohl zu erkennen, und wenn man daher aus anderen Gründen jene Ansicht für die allen Verhältnissen nach wahrscheinlichste halten will, so liegt in den negativen Resultaten der zuletzt erörterten Versuche vorläufig kein zwingender Grund gegen jene Ansicht, zumal da sich im weitern Verlauf der Untersuchung doch noch gewisse Spannungswirkungen, Ladungen des Elektroskops, auf einem Umwege ausweisen werden als durch elektrisirten Sauerstoff bewirkt, wo es sich freilich um an-

dere Spannungswerthe handelt, als die sind, welche wir in unseren Apparaten erzeugen können. (S. den dritten Abschn.)

Bevor ich diesen Abschnitt der Untersuchung über die Erzeugung des Ozons und Antozons durch elektrische Vertheilung des atmosphärischen Sauerstoffs verlasse, muss noch die Erzeugung des elektrisirten Sauerstoffs bei der Elektrolyse des Wassers untersucht werden.

Schönbein entdeckte zuerst, dass bei der Elektrolyse des Wassers an der positiven Elektrode, sofern dieselbe aus einem unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht oxydirbaren Metall besteht, neben gewöhnlichem Sauerstoff Ozon auftritt, und Meidinger zeigte später, was Schönbein bestätigt fand, dass bei der Elektrolyse am positiven Pole Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, was also beweist, dass auch Antozon auftritt. Man hat, ehe das Auftreten des Antozons bekannt war und in seiner Bedeutung gewürdigt werden konnte, das Auftreten des Ozons neben gewöhnlichem Sauerstoff an der positiven Elektrode in der Weise zu erklären gesucht, dass man von der richtigen Annahme ausging, der Sauerstoff des Wassers sei Ozon, dieses werde bei der Elektrolyse frei und während nun der grösste Theil des Ozons auf der Elektrode zu gewöhnlichem Sauerstoff werde, bleibe, je nach Umständen, ein grösserer oder kleinerer Theil des Ozons in diesem Zustande übrig und erscheine frei neben dem gewöhnlichen Sauerstoff. Diese Erklärung genügt offenbar nicht mehr, weil neben dem Ozon auch Antozon erscheint, zwar nicht frei, sondern als Wasserstoffsuperoxyd, was hier zunächst gleichwerthig ist. Man kann unmöglich annehmen, dass in einem Theile der Wassermoleküle der Sauerstoff als Ozon, in einem andern Theile derselben als Antozon enthalten sei. Schönbein meinte, der im Wasser enthaltene, aus dem Wasser ausscheidende Sauerstoff sei neutraler, inactiver Sauerstoff, der dann nachträglich in gleiche Hälften Ozon und Antozon zerfiele.

Im Anschluss an die oben entwickelte Theorie und im Anschluss an das, was noch weiter zu ihrer Ausführung beigebracht werden wird, lässt sich die in Rede stehende Erscheinung in einer Weise auffassen, die gewisser-

massen die zuerst genannte, von Clausius vorgetragene Ansicht und die Ansicht von Schönbein vereinigt, sich aber nicht wohl entwickeln lässt, ohne auf den Vorgang der Elektrolyse, auf die Stromerzeugung in einer voltaischen Kette etwas näher einzugehen.

Die hier folgende Ueberlegung, in welcher ich nicht umhin kann, von den gewöhnlichen Vorstellungen abzuweichen, läuft darauf hinaus, dass, während der Sauerstoff nur als Ozon sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet, der bei der Elektrolyse frei werdende Sauerstoff zunächst neutraler Sauerstoff ist, der erst nachträglich wieder durch die an der positiven Elektrode herrschende Spannung polarisirt wird.

Wenn zwei sich einander an einer Stelle berührende heterogene Körper differente elektrische Spannungen zeigen, so kann man dies als die Folge davon ansehen, dass die beiden Körper ein verschiedenes Verhalten zu den beiden Elektricitäten besitzen, dass sie ungleiche Anziehung zu den beiden Elektricitäten haben. Aus dem Unterschiede des an und für sich bestehenden Verhaltens zu den beiden Elektricitäten resultirt, dass, wenn die beiden Körper mit einander in Berührung gesetzt werden, sie differente elektrische Spannungen zeigen. Nennen wir den Unterschied in der Anziehung zweier Körper zu den beiden Elektricitäten, welcher, sofern bei jedem der beiden das Verhalten zu den beiden Elektricitäten in Betracht kommt, ein Unterschied zwischen zwei Unterschieden ist, D oder Anziehungsdifferenz, so ist die Spannungsdifferenz oder elektrische Differenz E, welche die beiden Körper zeigen, wenn sie in Berührung gesetzt werden, zunächst direct proportional jener Anziehungsdifferenz D. Wenn aber die beiden Körper in Berührung differente elektrische Spannungen zeigen, so muss an der Berührungsstelle ein Widerstand vorhanden sein, welcher verhindert, dass die beiden entgegengesetzten Elektricitäten, deren Spannungsdifferenz E ist, sich zu einander begeben und sich ausgleichen. Wenn wir diesen Widerstand an der Berührungsstelle B oder Uebergangswiderstand nennen, so ist offenbar E auch diesem Ueber-

gangswiderstande direct proportional: eine gegebene Anziehungsdifferenz D wird sich in dem Masse mehr als elektrische Differenz oder Spannungsdifferenz E geltend machen können, je grösser der Widerstand B an der Berührungsstelle ist. Es kommt endlich noch der Widerstand in Betracht, welcher sich in den beiden heterogenen Körpern der Herstellung der elektrischen Spannungen an ihren freien Enden widersetzt. Die Spannungsdifferenz E stellt sich durch eine Bewegung her, die von der Berührungsstelle aus sich fortpflanzt und unter Spannungserzeugung, nämlich unter Erzeugung von E zum Verschwinden kommt. Diese momentane Bewegung in den beiden in Berührung gesetzten Körpern ist elektrische Bewegung, die, sofern sie in dem einen Körper von der Berührungsstelle aus zur Herstellung positiver Spannung, in dem andern gleichfalls von der Berührungsstelle aus, also in entgegengesetzter Richtung fortschreitend zur Herstellung negativer Spannung führt, als eine gleichgerichtete Bewegung durch beide Körper, als **ein** momentaner Strom aufgefasst werden kann. Der Widerstand nun, welcher sich der elektrischen Bewegung entgegenstellt, kommt also offenbar insofern bei dem, was geschieht, wenn zwei heterogene Körper in Berührung gesetzt werden, in Betracht, als je grösser dieser Widerstand im Verhältniss zu einer gegebenen Anziehungsdifferenz D und einem gegebenen Uebergangswiderstande B, desto kleiner E ausfallen wird, weil E die Spannung bedeutet, welche aus der zum Verschwinden kommenden momentanen elektrischen Bewegung entsteht; es ist also E umgekehrt proportional dem Leitungswiderstande W, welchen die beiden in Berührung gesetzten Körper darbieten. Somit ist die bei der Berührung zweier heterogener Körper entstehende elektrische oder Spannungsdifferenz $E = \frac{DB}{W}$. D ist Bewegungsursache für die beiden Elektricitäten, welche zum Verschwinden kommt, indem sie Bewegung erzeugt: W ist der Widerstand, welcher sich dem Verschwinden der Bewegungsursache oder Spannung D widersetzt; indem die aus der Bewegungsursache D resultirende Bewegung wieder

zum Verschwinden kommt, entsteht Spannung, E, und B ist der Widerstand, welcher sich dem Verschwinden dieser Spannung, Ausgleichung der Spannungsdifferenz, durch Bewegung in entgegengesetzter Richtung widersetzt.

Denken wir uns jeden der beiden in Berührung befindlichen Körper aus nur zwei unendlich dünnen Schichten bestehend, a, b und c, d, und denken wir uns die Anziehungsdifferenz D als Bewegungsursache wirksam in den beiden mittleren Schichten b und c, so ist B in obigem Ausdruck die Summe des Widerstandes, welcher sich der elektrischen Bewegung von b nach c und von c nach b widersetzt, W ist die Summe des Widerstandes, welcher sich der Bewegung von b nach a und von c nach d widersetzt, W ist also die Summe zweier specifischer Leitungswiderstände, W hängt ebenso, wie B und D nur von der chemischen Beschaffenheit der beiden Körper ab, nicht von Form und Grösse derselben. Wenn a, b, c, d Schichten ein und desselben Körpers bedeutete, dann würde der Widerstand gegen Bewegung von b nach c und umgekehrt gleich sein dem Widerstande gegen Bewegung von b nach a und von c nach d, dann also würde $B = W$, $\frac{B}{W} = 1$ sein; dies ist der kleinste Werth, den $\frac{B}{W}$ haben kann; sobald ab und cd Schichten verschiedener Körper sind, ist die Summe des Widerstandes von b zu c und von c zu b stets grösser, als die Summe des Widerstandes von b zu a und von c zu d. Das Widerstandsverhältniss $\frac{B}{W}$ in obigem Ausdruck, der für die Berührungsstelle zweier heterogener Körper gilt, ist also stets grösser als 1.

Sobald in Betracht gezogen werden soll, wie sich die Spannungen, deren Differenz mit E bezeichnet ist, auf die beiden Körper vertheilen, so kommen die Dimensionen derselben in Betracht, und dann treten an die Stelle des einen Ausdrucks $E = \frac{DB}{W}$ zwei Ausdrücke, je für einen der bei-

den Körper, was hier nicht weiter ausgeführt zu werden braucht.

Wenn E, Spannung, zum Verschwinden kommt und Bewegung entsteht, wenn das fortwährend wieder erzeugte E als eine dauernde Bewegung unterhaltende Spannung in Betracht kommt, dann ist die Grösse der Bewegung, die Stromstärke S nach dem Ohm'schen Gesetz direct proportional E oder $\frac{DB}{W}$ und umgekehrt proportional dem vom specifischen Leitungswiderstande und von den Dimensionen des Körpers abhängigen Gesammtwiderstande: $\frac{DB}{W}$ ist das, was in Bezug auf den dauernden Strom, in Bezug auf ein fortwährendes Verschwinden und Wiedererzeugtwerden von E als elektromotorische Kraft bezeichnet wird. Der Ausdruck $\frac{DB}{W}$ ist auch nichts Anderes als die Ohm-sche Formel, sofern man wollte das Product DB als eine die Elektricitäten scheidende Kraft bezeichnen, wofür hier eine Bewegungsursache und ein die Richtung der Bewegung bestimmender Widerstand angenommen ist.

Die Anziehungsdifferenz D zweier Körper bezüglich der beiden Elektricitäten kann verändert, vergrössert werden durch Zuführung von Elektricität: ob aber dadurch E, die bei Berührung der beiden Körper auftretende elektrische Differenz, vergrössert werden kann, hängt von der Grösse des Widerstandsverhältnisses $\frac{B}{W}$ ab. $\frac{B}{W}$ kann bei einem gegebenen E nicht kleiner sein als E, weil jenes Widerstandsverhältniss eben die Spannungsdifferenz E zu Stande kommen und bestehen lässt. Es kann aber $\frac{B}{W}$ grade gleich E und grösser als E sein. Wenn E durch Zuführung von Elektricität allein nicht vergrössert werden kann, dann ist $\frac{B}{W} = E$, dies ist der geringste Werth, den $\frac{B}{W}$ haben kann, dann ist $D = 1$, und dieser Werth ist das Maximum, welches D haben kann;

wenn D ein Maximum ist, dann ist auch E ein Maximum. In allen übrigen überhaupt möglichen Fällen ist $\frac{B}{W}$ grösser als E, D kleiner als 1; dies bedeutet, dass die Anziehungsdifferenz D der beiden Körper noch nicht ihren Maximalwerth in Bezug auf das, was das Widerstandsverhältniss zur Erzeugung von E zulässt, erreicht hat, es kann an der Berührungsstelle mehr Spannung zum Verschwinden kommen, als D beträgt, E kann durch Zuführung von Elektricität vergrössert werden, so lange bis das dadurch vergrösserte $E = \frac{B}{W}$ ist.

Das Verhältniss: $E = \frac{B}{W}$, $D = 1$ characterisirt die Leiter erster Klasse, die einfachen Körper, welche die voltaische Spannungsreihe bilden, denn die elektrische Differenz je zweier derselben kann allein durch Zuführung von Elektricität nicht vergrössert werden. Wenn drei in eben genannter Weise characterisirte Körper zu einer offenen Kette combinirt werden, so hat in den beiden Ausdrücken für die beiden Berührungsstellen D gleichen Werth, weil $= 1$; an beiden Widerstandsverhältnissen $\frac{B'}{W'}$ und $\frac{B''}{W''}$ ist der mittlere Körper mit seinen Eigenschaften in gleicher Weise betheiligt, wird dies beiderseits in Abzug gebracht, so bleibt beiderseits der Factor eines Widerstandsverhältnisses, welcher eingehen würde in dasjenige $\frac{B}{W}$, welches für die Berührungsstelle der beiden äusseren Körper der Kette gelten würde, und da das dafür gültige D wiederum gleich dem in den beiden vorhandenen Berührungsstellen wirksamen ist, so sind diese beiden Berührungsstellen zusammen genommen gleichwerthig der einen Berührungsstelle der beiden äusseren Körper. Dasselbe ergiebt sich, wenn statt des einen mittlern Körpers beliebig viele eingeschaltet sind, sobald für alle Berührungsstellen $D = 1$ und $E = \frac{B}{W}$. Wenn also eine aus beliebig vielen einfachen Körpern gebildete

Reihe durch Herstellung der Berührung zwischen den beiden äussersten zu einem Kreise geschlossen wird, so ist diese letzte Berührungsstelle immer gleichwerthig sämmtlichen übrigen zusammen genommen, folglich dieser Fall immer gleichwerthig dem, in welchem nur zwei einfache Körper mit doppelter Berührung einen Ring bilden.

Nimmt man nun an, dass die Anziehungsdifferenz D zweier Körper constant ist, wenn nicht Elektricität zugeführt wird, so sind die beiden Berührungsstellen der beiden Körper so lange gleichwerthig, als das Widerstandsverhältniss $\frac{B}{W}$ unverändert bleibt, und da dann die von den beiden Berührungsstellen, jede für sich genommen, erzeugten E und E′ gleich sind, aber entgegengesetzte Zeichen haben müssen, sofern die Bewegung, welche das eine E erzeugt, derjenigen, die das andere E′ erzeugt, entgegengesetzt ist, so heben sich die beiden Berührungsstellen auf, was man so ausdrücken kann, dass die Summe der in der Combination vorhandenen $+$ E und $-$ E gleich Null ist. E ist Bewegungsursache, in dem gedachten Falle herrscht also Gleichgewicht.

Wenn in einer Combination von Körpern Bewegung stattfinden soll, so muss Spannungsdifferenz, E, zum Verschwinden kommen können; dies ist in doppelter Weise möglich: entweder müssen die beiden Elektricitäten, deren Spannungsdifferenz zum Verschwinden kommen soll, zu einander überfliessen können, oder die beiden Spannungen, deren Differenz zum Verschwinden kommen soll, müssen die entgegengesetzten, anderswo erzeugten oder vorhandenen Spannungen vorfinden, mit denen sie sich ausgleichen können. Ersteres ist nur möglich durch eine Berührungsstelle zweier heterogener Körper hindurch, wenn das daselbst stattfindende Widerstandsverhältniss $\frac{B}{W}$ kleiner ist, als die Spannungsdifferenz, welche durch diese Berührungsstelle hindurch sich ausgleichen soll: dieser Fall kann bei einer Combination von Leitern der ersten Klasse realisirt sein, wenn das für eine Berührungsstelle gültige Widerstandsverhältniss $\frac{B}{W}$

verkleinert wird, was z. B. beim Erwärmen dieser Berührungsstelle geschieht. Die andere Art der Störung des Gleichgewichts setzt das Vorhandensein resp. Wiedererzeugtwerden einer zweiten Spannungsdifferenz voraus, welche gleiche Grösse und gleiches Vorzeichen hat, wie die, welche durch Ausgleichung mit jener zum Verschwinden kommen soll, d. h. dass die einerseits erzeugte positive Spannung negative vorfindet, mit der sie sich ausgleichen kann, die anderseits erzeugte negative Spannung positive zur Ausgleichung vorfindet. Da es unmöglich ist, dass eine solche Spannungsdifferenz, wie sie hier verlangt wird, in denselben Körpern vorhanden ist, von deren Berührung die erstere resultirt, die zum Verschwinden kommen soll, so kann jene nur an den beiden Gränzen eines dritten Körpers (oder einer Combination mehrer, die einen dritten Körper repräsentiren) vorhanden sein oder erzeugt werden, welcher mit den ersten beiden in Berührung ist und dessen beide Berührungsstellen nicht gleichwerthig sind der einen Berührungsstelle jener beiden Körper, die eben diesen dritten in die Mitte nehmen. Dieser dritte Körper kann also kein Leiter erster Klasse sein, kein Körper, für dessen Berührungsstelle mit irgend einem anderen $D = 1$, $\frac{B}{W} = E$ ist; und da nun ausser diesem Verhältniss nur noch möglich ist, dass $\frac{B}{W}$ grösser als E, D kleiner als 1 ist, so muss für die beiden Berührungsstellen jenes dritten Körpers, dessen Einschaltung Störung des Gleichgewichts, elektrische Bewegung, bedingen soll, das eben genannte Verhältniss gelten, dass nämlich $\frac{B}{W}$ grösser als E, folglich die von diesen beiden Berührungsstellen aus erzeugte Spannungsdifferenz durch Zuführung von Elektricität vergrössert werden kann. Dies ist der Character der Leiter zweiter Klasse, der Elektrolyte, dass die bei Berührung mit einem Leiter erster Klasse erzeugte elektrische Differenz durch Zuführung von Elektricität vergrössert werden kann, das für diese Berührungsstelle gültige D ist kein Maximum, und das ist das Moment, wodurch das

fortwährende Verschwinden von Spannung, der Strom in einem aus zwei Metallen und einem Elektrolyten gebildeten Kreise bedingt ist.

Wenn die elektrische Differenz, die von der Berührungsstelle eines Metalls mit einem Elektrolyten aus erzeugt wird, durch Zuführung von Elektricität vergrössert werden kann, weil E kleiner als $\frac{B}{W}$ ist, so bedeutet das so viel, als dass an der genannten Berührungsstelle mehr Spannungen zum Verschwinden kommen können, als D beträgt. Nun aber ist der Antheil, welchen zu dem an der Berührungsstelle eines Metalls mit einem Elektrolyten stattfindenden Widerstandsverhältniss das Metall beiträgt, nicht verschieden von dem Antheil, welchen dasselbe Metall in Berührung mit einem andern Metall zu dem dort stattfindenden Widerstandsverhältniss beitragen würde. Es muss also wesentlich durch die Eigenschaft des Elektrolyten bedingt sein, dass D gesteigert werden kann durch Zuführung von Elektricität; an der Gränze des Elektrolyten muss der Widerstand vorhanden sein, welcher jene Steigerung zulässt. Da nun in einem aus zwei Metallen und einem Elektrolyten gebildeten Kreise thatsächlich fortwährend Spannungen zum Verschwinden kommen, und dies nur jenseits der Metalle an der Gränze des Elektrolyten geschehen kann, dem Elektrolyten aber nicht die Spannung erst zugeführt wird, durch deren Ausgleichung mit der im Stromkreise erzeugten diese zum Verschwinden kommt, so muss der Elektrolyt selbst die Spannungen von vorn herein enthalten, mit denen sich die an der metallischen Berührungsstelle erzeugte Spannungsdifferenz fortwährend ausgleicht. Diese Spannungen können nicht frei in dem Elektrolyten enthalten sein, weil sie sich in ihm nicht als solche nachweisen lassen: die Spannung, welche an jeder der beiden Berührungsstellen des Elektrolyten mit den Metallen oder vielmehr an der Gränze des Elektrolyten, jenseits des Metalls, sich mit der an der Berührungsstelle der Metalle erzeugten Spannung ausgleicht und so diese zum Verschwinden kommen lässt, muss gebunden sein bis zu dem Augenblick, da sie sich mit der

Spannung des Metalls ausgleicht, und erst durch diese aus dem gebundenen Zustande frei gemacht werden, um sofort mit jener sich auszugleichen, wobei beide zum Verschwinden kommen.

Somit sind die Spannungen, welche der Elektrolyt einsetzt, gegen die im übrigen Stromkreise erzeugten Spannungen diejenigen, welche die chemische Verbindung, den Elektrolyten als solchen, bilden, welche die Verbindung der Elemente aufrecht erhalten, und sofern an der Gränze des Elektrolyten Spannungen, die im metallischen Theile des Stromkreises erzeugt wurden, zum Verschwinden kommen sollen, müssen äquivalente Mengen von entgegengesetzter Spannung im Elektrolyten an jeder der beiden Berührungsstellen verschwinden; sobald aber diese zum Verschwinden kommen, hört die Ursache der chemischen Verbindung auf, es muss Zersetzung des Elektrolyten, Freiwerden seiner nächsten Bestandtheile stattfinden.

Die Elektrolyse ist nicht Wirkung eines durch die Flüssigkeit hindurchgehenden, anderswo erzeugten Stromes, sondern sofern und damit in dem metallischen Theile der Combination, der zwischen dem Elektrolyten und der nächsten elektromotorischen Berührungsstelle gelegen ist, Bewegung stattfindet, muss die chemische Zersetzung des Elektrolyten stattfinden, indem in ihm, in solchen Spannungen, die die chemische Verbindung aufrecht erhielten, die in dem Metall erzeugten Spannungen untergehen müssen. Der Elektrolyt im Stromkreise wirkt nur in sofern, als die Anziehungsdifferenz D an der Berührungsstelle mit Metall durch Zuführung von Elektricität vergrössert werden kann, nicht sofern daselbst schon eine Anziehungsdifferenz vorhanden ist. So lange die Elektrolyse gesteigert werden kann, oder, nach dem gewöhnlichen Ausdruck, so lange durch Verstärkung des Stromes die Elektrolyse gesteigert werden kann, so lange reicht der Uebergangswiderstand an der Berührungsstelle des Metalls mit der Flüssigkeit oder genauer der Uebergangswiderstand, den die Gränze des Elektrolyten darbietet, hin, um eine Steigerung der elektrischen Differenz durch Zuführung von Elektricität zuzulassen, und so lange verhält sich

der Elektrolyt im Stromkreise nicht als Leiter für anderswo erzeugte, durch ihn fortgepflanzte Bewegung, sondern im Gegentheil als Nichtleiter, und zwar in sofern, als in dem Elektrolyten Spannungen enthalten sind, welche sich mit der Elektricität, die im Begriff ist, in den Elektrolyten einzudringen, sofort ausgleichen. Diese Spannungen, die im Elektrolyten enthalten sind, sind nicht frei, sondern in der chemischen Verbindung latent, in gegenseitiger Bindung: die negative Spannung, die darin enthalten ist, wird nicht frei, ohne dass zugleich positive Spannung frei wird; gegenüber einer blos einseitigen entweder positiven, oder negativen elektrischen Spannung verhält sich der Elektrolyt, z. B. Wasser, als Leiter, weil die nur einseitig an der chemischen Verbindung wirkende Spannung nicht im Stande ist, dieselbe zu trennen. Bei denjenigen Elektrolyten, welche gegenüber einseitig wirkender Spannung sich als verhältnissmässig gute Leiter verhalten, ist der an ihrer Gränze im Stromkreise vorhandene, im Verhältniss zum Leitungswiderstande sehr grosse Uebergangswiderstand, welcher die Steigerung der elektrischen Differenz durch Zuführung von Elektricität, das Verschwinden von anderswo erzeugter Spannung daselbst zulässt, zum Theil nichts Anderes, als die mehr oder minder leichte Zersetzbarkeit der chemischen Verbindung: je stärker die Spannungen sind, welche diese zusammenhalten, desto mehr muss und, im Fall es überhaupt zur Elektrolyse kommt, kann die Anziehungsdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyten durch Zuführung von Elektricität zu jener erst gesteigert werden, bevor es zum Verschwinden von Spannung in dem Elektrolyten kommt, bevor also an der Berührungsstelle der Elektrode mit dem Elektrolyten Bewegung erzeugt wird. Es kann der Uebergangswiderstand an der Gränze einer Flüssigkeit kleiner sein, als die Spannungen, welche die chemische Verbindung, die den flüssigen Körper bildet, aufrecht erhalten, dann wird die elektrische Bewegung durch die Flüssigkeit fortgeleitet werden, aber dann auch niemals Elektrolyse dieser Flüssigkeit stattfinden, die Berührungsstellen dieser Flüssigkeit aber auch nicht zur Erzeugung von dauernder Bewegung in dem Stromkreise

beitragen. Wenn die elektrische Differenz zwischen Elektrode und einer Flüssigkeit einmal hat gesteigert werden können bis zu der Grösse, dass die chemische Verbindung getrennt wird, dass also Spannungen in dem Elektrolyten zum Verschwinden kommen, dann wird auch so lange keine blosse Leitung der anderswo verursachten elektrischen Bewegung durch diesen Elektrolyten stattfinden, als noch Spannungen im Elektrolyten vorhanden sind, d. h. so lange, als noch unzersetzte Massen des Elektrolyten mit beiden Elektroden in Berührung sind. Im Elektrolyten, sofern an seiner Gränze Spannungen zum Verschwinden kommen, findet gleichfalls Bewegung, elektrische Bewegung statt, aber das ist nur diejenige Bewegung, welche von seinen beiden Berührungsstellen aus erzeugt wird, nämlich die rasche Folge von Zersetzung und Wiedervereinigung der Elemente, welche es bedingt, dass die Producte der Elektrolyse sich nur an den Elektroden ausscheiden (vergl. unten), dies ist der Strom im Elektrolyten.

Die Stärke der Elektrolyse ist ein Zeichen davon, eine wie starke elektrische Bewegung auf Kosten des Elektrolyten unterhalten wird: letzterer aber muss zunächst durch Zuführung von Spannung im Metall und nach Massgabe derselben dazu gezwungen werden, die die ihn zusammensetzenden Elemente verbindenden Spannungen aufzuopfern.

Es mag noch besonders hervorgehoben werden, dass das Verschwinden von Spannung, welches unter Elektrolyse die Bewegung in dem metallischen Theile des Stromkreises unterhält, die mit positivem oder negativem Vorzeichen von der metallischen Berührungsstelle aus nach dem Elektrolyten gerichtet ist und den Hauptstrom in der Kette bildet, stattfindet jenseits des Metalls, an der Gränze der Flüssigkeit, wie oben bereits hervorgehoben wurde, weil grade der Widerstand der Flüssigkeit, des Elektrolyten, es ist, welcher die Steigerung der elektrischen Differenz an dieser Berührungsstelle zulässt. Dazu muss also die Elektricität das Metall verlassen, um bis an die Gränze der Flüssigkeit zu gelangen, wo sie sich mit der entgegengesetzten Spannung aus dem Elektrolyten ausgleicht, und nur diejenige Spannungs-

grösse, welche den Widerstand des Metalls an der Berührungsstelle überwindet und bis an die Gränze der Flüssigkeit gelangt, kommt zum Verschwinden unter Erzeugung der elektrischen Bewegung, welche den Hauptstrom im Kreise bildet. In dem Masse, wie das Metall, die Elektrode selbst an ihrer Gränze Widerstand darbietet, bleibt, indem gewissermassen die Entladung der Elektrode verzögert wird, Spannung im Metall, in der Elektrode übrig, was alsbald von Interesse sein wird: es ist dies der Fall, welcher in der gewöhnlichen Ausdrucksweise dahin bezeichnet wird, dass ein Theil der z. B. in einer constanten Säule erzeugten Elektricität von der Elektrode in den Elektrolyten als Strom eindringe und Elektrolyse bewirke, während ein anderer Theil durch den Widerstand in der Elektrode in dieser als Spannung zurückgehalten werde.

Der gewöhnliche, neutrale Sauerstoff nun bildet mit Wasserstoff keine chemische Verbindung: das Ozon verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Wasser (vergl. unten), und so ist denn auch im Wasser negativ elektrischer Sauerstoff enthalten, und die Spannung, durch welche sich das Ozon von dem neutralen Sauerstoff unterscheidet, trägt dazu bei, die Verbindung Wasser aufrecht zu erhalten. Wenn nun bei der Elektrolyse des Wassers die chemische Verbindung eben dadurch getrennt wird, dass sich die im Wasser enthaltene negative und positive Spannung ausgleicht mit den entgegengesetzten Spannungen, die auf den Elektroden erzeugt werden, und aus dem Verschwinden der Spannung, welche die chemische Verbindung Wasser bilden und erhalten, elektrische Bewegung entsteht (nicht neue chemische Verbindungen), so müssen die Producte der Elektrolyse, indem sie frei werden, zunächst die Spannung verloren haben, die sie hatten, als sie die chemische Verbindung bildeten. Der Sauerstoff also, der hier zunächst interessirt, welcher bei der Elektrolyse des Wassers als freier Sauerstoff zum Vorschein kommt, muss zunächst neutraler Sauerstoff sein.

Nun wurde aber schon oben hervorgehoben, dass der Ort, wo das Verschwinden der Spannungen im Elektrolyten stattfindet, nur die Gränzen desselben an den Elektroden

sein können; nur der hier frei werdende Sauerstoff ist es also, welcher seine ursprüngliche Spannung verliert oder verloren hat. Indem sich aber die Anziehung Seitens der positiven Elektrode auch auf den negativ elektrischen Sauerstoff eines Wassertheilchens erstreckt, welches nicht an der Gränze des Elektrolyten gelegen ist, wird dieses Wassertheilchen inmitten des Elektrolyten, dessen Wasserstoff von der andern Elektrode angezogen wird, gleichfalls zersetzt; der hier ausscheidende Sauerstoff ist nun noch Ozon, d. h. hat seine Spannung noch nicht verloren, weil dieser Verlust nur an der Gränze des Elektrolyten stattfindet. Somit ist dieser inmitten des Elektrolyten freiwerdende Sauerstoff im Stande, sofort mit dem Wasserstoff, welcher aus dem nächst jenem nach der positiven Elektrode zu gelegenen Wassertheilchen frei wird, wieder Wasser zu bilden, indem beide Elemente noch ihre zur Wasserbildung nöthige Spannung besitzen und durch den entgegengesetzten Zug Seitens der beiden Elektroden noch gleichsam gegeneinander gedrängt werden. Dies würde die Begründung für die von Grotthuss aufgestellte Annahme sein zur Erklärung davon, dass die Producte der Elektrolyse sich nur an den Elektroden ausscheiden.

Das Wasser besteht aus Sauerstoff und Wasserstoff, beide einfache Körper, welche in die Spannungsreihe gehören. Wäre nun das z. B. mit zwei Metallen zu einem Kreise verbundene Wasser anzusehen als eine Aneinanderlagerung von Sauerstoff und Wasserstoff, so könnte in diesem Kreise (bei gleicher Temperatur aller Berührungsstellen) keine Bewegung stattfinden, und zwar lässt sich nach dem Erörterten der Grund dahin bezeichnen, dass dann sämmtliche übrige Berührungsstellen zusammengenommen gleichwerthig sein würden der einen Berührungsstelle zwischen den beiden Metallen, und dies deshalb, weil die Summe der von dieser letztern aus erzeugten Spannungsdifferenz $+E$ und der von sämmtlichen übrigen Berührungsstellen aus auf den beiden Metallen erzeugten Spannungsdifferenz $-E'$ Null sein würde, $E = E'$. Da nun in dem gedachten Stromkreise Bewegung stattfindet, so kann die Summe jener beiden Spannungsdif-

ferenzen nicht = Null sein; da aber die von der Berührung der Metalle aus erzeugte Spannungsdifferenz unverändert, wie in dem gedachten Falle, +E ist, so muss es darin, dass Wasserstoff und Sauerstoff in chemischer Verbindung sind, begründet sein, dass die Summe der von den einzelnen Gliedern des Kreises für sich genommen erzeugten Spannungsdifferenzen einen endlichen Werth hat, oder dass in dem Kreise Spannungen zum Verschwinden kommen: dies kann nur bedingt sein durch das Vorhandensein der Spannungen, durch welche sich die chemische Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs unterscheidet von einer blossen Aneinanderlagerung dieser Elemente.

Wenn neutraler Sauerstoff und Wasserstoff sich nicht chemisch verbinden, so rührt das daher, dass zwischen ihnen nicht so starke Anziehung besteht, damit sie sich einander so weit nähern können, um ein zusammengesetztes Molekül zu bilden: die beiden Elemente bleiben nur neben einander gelagert: der Wasserstoff besitzt stärkere Anziehung zur negativen Elektricität, wird dem Sauerstoff negative Ladung ertheilt, wird er in Ozon verwandelt, so ist die Anziehung zwischen beiden energisch genug, um zur chemischen Verbindung zu führen.

Es ist aber nicht nothwendig, sich vorzustellen, dass innerhalb des Wassermoleküls der Sauerstoff mit der vollen Spannung existirt, welche er hat, bevor er die Verbindung mit dem Wasserstoff eingeht: Sauerstoff und Wasserstoff sind zwei heterogene Körper, die in der Berührung, in welcher sie Wasser bilden, eine Spannungsdifferenz haben werden, die dem Uebergangswiderstande zwischen beiden, der oben mit B bezeichet wurde, direct proportional ist. Gesetzt, der Wasserstoff hätte in dem Augenblick, bevor er sich mit Ozon zu Wasser verbindet, keine freie Spannung, keine Ladung, so wird sich von der negativen Ladung des Ozons so viel über das Wasserstoffatom in der Verbindung ausbreiten, bis die Spannungsdifferenz gleich dem für diese Berührungsstelle geltenden Widerstandsverhältniss geworden ist. Es bleibt dann jedenfalls negative Ladung auf dem Sauerstoff des Wassers, und wenn positive Spannung einem Wasser-

molekül gegenübertritt, so wird nicht nur das Sauerstoffatom angezogen werden, sondern es wird auch das Sauerstoffatom seine ursprüngliche volle Spannung, die sich zum Theil über das Wasserstoffatom ausgebreitet hatte, durch Vertheilung wiedererlangen und also als Ozon in Wechselwirkung treten mit der positiven Spannung, die dem Wassertheilchen gegenübersteht. Wenn zwischen dem Sauerstoffatom und dem Wasserstoffatom in der Verbindung Wasser eine Spannungsdifferenz herrscht und der Sauerstoff negative Ladung hat, als Ozon, so hat der Wasserstoff bezüglich jener positive Spannung, er verhält sich positiv, und um so mehr positiv, je stärker die negative Ladung des Sauerstoffs ist. Es ist deshalb in der obigen Entwicklung nicht die Forderung enthalten, dass der Wasserstoff dann, wenn er die Verbindung mit dem Sauerstoff zu Wasser eingehen soll, eine positive Ladung haben müsse, positiv-elektrischer Wasserstoff sein müsse, wie der Sauerstoff negativ-elektrischer Sauerstoff, Ozon, ist und sein muss: wenn es nur auf Spannungsdifferenz von gewisser Höhe ankommt, damit sich die beiden Atome anziehen und verbinden, so ist diese gegeben, sobald eines der beiden Elemente, der Sauerstoff, die elektrische Ladung, Spannung an und für sich besitzt, welche dem Unterschiede des Verhaltens des Wasserstoffs zu den beiden Elektricitäten entspricht. Zur Aufrechterhaltung der oben entwickelten Rolle des Elektrolyten, des Wassers zunächst im Stromkreise ist somit keinesweges der Nachweis erforderlich, dass es dem Ozon und Antozon analoge Zustände des Wasserstoffs im freien Zustande gebe: dass Osann und Jamin glaubten, an dem elektrolytisch entwickelten Wasserstoff andere Eigenschaften zu bemerken, als sie dem auf andere Weise dargestellten Wasserstoff zukommen, ist bekannt, ebenso, dass diese Wahrnehmungen auf Täuschung beruhen können und jedenfalls noch sehr unsicher sind.

Indem ich mich erst jetzt zu der Hauptfrage dieser Ueberlegung wenden kann, so fragt sich also nun, wie es kommt, dass, während der elektrolytische Sauerstoff zunächst als neutraler, gewöhnlicher Sauerstoff an der positiven Elektrode auftreten muss, dennoch Ozon und Antozon ausser

neutralem Sauerstoff zum Vorschein kommt, das Antozon, sofern es Wasserstoffsuperoxyd bildet. Die Antwort auf diese Frage ist schon in früher Erörtertem enthalten. Jener zunächst neutrale Sauerstoff, welcher seine Spannung als Ozon verloren hat, indem aus derselben elektrische Bewegung entstand, kann nur durch elektrische Vertheilung, durch die Wirkung elektrischer Spannung, gleich viel ob positiver oder negativer, wieder Spannung erhalten, wobei er nun aber zur Hälfte in negativ-elektrischen Sauerstoff, Ozon, zur Hälfte in positiv-elektrischen Sauerstoff, Antozon, verwandelt werden muss, so weit, als er überhaupt der elektrischen Vertheilung unterliegt. An der positiven Elektrode muss diese Spannung herrschen, welche aus dem an jener sich ausscheidenden neutralen Sauerstoff Ozon und Antozon erzeugt. Die Forderung lässt sich folgendermassen ausdrücken: sofern der Beitrag zur Gesammtelektricitätserzeugung im Stromkreise, welchen das als solches zum Verschwinden kommende, sich in neutralen Sauerstoff verwandelnde Ozon des Wassers liefert, zunächst bewegte Elektricität, elektrischer Strom ist, so muss zur nachträglichen Polarisation dieses neutralen Sauerstoffs eine zweite Elektricitätsmenge in der positiven Elektrode vorhanden sein, welche dem neutralen Sauerstoff als Spannung gegenübertritt, oder es muss ein Theil der im Stromkreise zuerst erzeugten elektrischen Bewegung sich in der positiven Elektrode wieder in Spannung verwandeln.

Wenn man das Ohm'sche Gesetz verallgemeinert, so ergiebt sich für jeden einzelnen Abschnitt eines Stromkreises, sofern in dem metallischen Theile desselben ein Strom vorhanden ist, die Grösse des Beitrages E zur Gesammtelektricitätserzeugung im Stromkreise = SW, d. h. gleich dem Product aus der Stromstärke und dem Widerstande, den der betreffende Abschnitt darbietet. Während der Beitrag E = SW, welchen das Wasser, der Elektrolyt an der positiven Elektrode zur Erzeugung von elektrischer Bewegung liefert, gemessen wird durch die Menge des ausgeschiedenen (neutralen) Sauerstoffs, ist die obige Forderung zur Erzeugung von Ozon und Antozon auch dadurch aus-

gedrückt, dass für die positive Elektrode ein Product E′ = SW′ resultiren muss, welches eine merkliche Grösse hat gegenüber dem durch die Menge des frei werdenden Sauerstoffs gemessenen Product SW. Bei einer gegebenen Stromstärke S kann jenes E′ nur wachsen durch Vergrösserung von W′, durch Vermehrung des Widerstandes der Elektrode. Es muss also, worauf oben bereits hingedeutet wurde, die Elektricität an der Grenze der Elektrode, also innerhalb des Metalls so viel Widerstand finden, dass hier merkliche Mengen von Elektricität als dauernde Spannung zurückgehalten werden, während ein anderer Theil der erzeugten Spannung aus dem Metall an die Gränze der Flüssigkeit, des Elektrolyten gelangt und daselbst in oben erörterter Weise zum Verschwinden kommt. Letzteres ist das, was man den den Elektrolyten durchsetzenden Strom nennt, ersteres die Elektricität, welche durch den Widerstand der Elektrode bei dem Strom in derselben als Spannung zurückbleibt. Es soll also nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise die gesammte von der positiven Elektrode ausgehend gedachte Wirkung der Elektricität sich in zwei Theile theilen, in Stromwirkung für die Elektrolyse, um polarisirbaren Sauerstoff zu liefern, und in Spannungswirkung, um den ausgeschiedenen Sauerstoff zu polarisiren.

Das Entstehen von Spannung resultirt aus dem Untergange von Bewegung; entstehen elektrische Spannungen im Stromkreise, so kommen sie auf Kosten der bewegten Elektricität, des Stroms zu Stande, welcher seinerseits aus dem Verschwinden von in den Gliedern des Stromkreises vorhandenen Spannungen entstand. Wirkungen der im Stromkreise entstehenden Spannungen erscheinen also als Aequivalent für eingebüsste Stromeffecte. Nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise, die hier der Kürze halber beibehalten werden kann, ist der Effect des durch Wasser geleiteten Stromes die Elektrolyse, Erzeugung freien neutralen Sauerstoffs an der positiven Elektrode. Wenn dieser Strom in der Elektrode Widerstand findet, so wird er geschwächt, indem Spannung entsteht. In dem Masse, wie der Strom geschwächt wird, wird weniger freier Sauerstoff erzeugt,

dafür tritt als Aequivalent die Polarisation des ausgeschiedenen durch die Spannung an der Elektrode auf, Erzeugung der elektrischen Spannung oder der chemischen Activität des Ozons und Antozons. Chemische Activität oder Affinität kann auch als latente Wärme bezeichnet werden: der Stromeffect, die Wirkung der bewegten Elektricität, ist freie Wärme; der Untergang der latenten Wärme des Sauerstoffs, der aus dem Wasser ausscheidet, erzeugt elektrische Bewegung.

Es ergiebt sich also aus der vorstehenden Ueberlegung, dass die Menge des bei der Elektrolyse des Wassers entstehenden Ozons und Antozons in jedem einzelnen Falle dann ein Maximum sein muss, wenn das Verhältniss der durch die Widerstände an der Gränze der positiven Elektrode bedingten Spannung zu der Stromstärke ein mittleres ist, oder wenn die Grösse der Spannung, welche jenseits des Metalls an der Gränze des Elektrolyten zum Verschwinden kommt, gleich oder nahezu gleich der Spannungsgrösse ist, welche durch den Widerstand an der Grenzfläche der Elektrode in dieser erhalten bleibt, oder wenn das für die Elektrode, so weit sie mit dem Wasser in Berührung ist, resultirende Product SW' gleich oder möglichst gleich ist dem für das Waser resultirenden Product SW. Das Product SW' kann bei gleichbleibendem oder nicht zunehmendem S und bei unveränderter chemischer Beschaffenheit der Elektrode nur wachsen durch Abnahme des Querschnitts oder der Oberfläche der Elektrode: damit wächst der Widerstand und die Spannung.

Ein mittleres Verhältniss zwischen Stromstärke und Spannung in der Elektrode wird also unter obigen Bedingungen erreicht durch Herstellung eines mittleren Verhältnisses zwischen Stromstärke und Querschnitt der Elektrode. Da das Verhältniss zwischen Stromstärke und Querschnitt oder Oberfläche der Elektrode Stromdichtigkeit genannt wird, so bezeichnet also auch eine mittlere Stromdichtigkeit die Bedingungen, unter denen das den übrigen obwaltenden Verhältnissen entsprechende Maximum von Ozon und Anto-

zon bei der Elektrolyse des Wassers nach obiger Entwicklung erhalten werden muss.

Dieser Forderung entspricht nun in der That die Erfahrung; denn es geht auch aus den Untersuchungen Meidinger's hervor, dass bei einer gewissen, mittlern Stromesdichtigkeit unter übrigens gleichen Umständen am meisten Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden muss: dieses aber bedeutet ein Maximum der Polarisation des Sauerstoffs.

Während das bei der Polarisation des elektrolytisch erzeugten neutralen Sauerstoffs entstehende Antozon, der positiv-elektrisirte Sauerstoff sich sofort mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet, wird das zugleich entstehende Ozon von der positiven Elektrode angezogen. In dem Falle, wo z. B. Zink die positive Elektrode bildet, welches sich unter den obwaltenden Bedingungen mit dem Ozon chemisch verbinden kann, wird die Elektrode oxydirt, das Ozon dringt mit seiner negativen Spannung in das Zink ein, und die Elektrode büsst dadurch an Anziehung zur negativen Elektricität ein: es wird die positive Spannung der Elektrode, von welcher ein durch die Widerstände an ihrer Gränze bestimmter Theil erst in dem Elektrolyten zum Verschwinden kommen sollte, schon in der Elektrode zum Theil zum Verschwinden gebracht, und dadurch also die beabsichtigte Wirkung, sowohl Stromwirkung zur Elektrolyse als Spannungswirkung zur Polarisation des Sauerstoffs geschwächt. Das Ozon kommt dabei, so weit es mit dem Zink in die ebengenannte Wechselwirkung tritt und nicht in der Flüssigkeit aufsteigt, zum Verschwinden.

In dem Falle, wo die positive Elektrode aus Platin besteht, wird das daselbst durch Polarisation erzeugte Ozon gleichfalls angezogen; da aber das Platin unter den obwaltenden Verhältnissen sich mit dem Ozon nicht chemisch verbinden kann, so wird das Ozon nur an der Oberfläche des Platins festgehalten und verdichtet. Es geschieht dasselbe, was beim Eintauchen einer Platinplatte in Ozon-haltige Luft geschieht: das Ozon entladet sich allmählich, seine negative Spannung gleicht sich gegen einen Theil der positiven Spannung der Elektrode aus. Man kann sich

dies folgendermassen vorstellen: da die Spannung des an der Elektrode erzeugten Ozons keinenfalls stärker sein kann, als die positive Spannung auf der Elektrode, welche eben den neutralen Sauerstoff polarisirte, also als der Theil der Spannung der Elektrode, welcher durch die Widerstände in dieser zurückgehalten wurde, so kann das Ozon auch nicht die positive Spannung aus der Elektrode entladen, diese Spannung nicht ausserhalb der Elektrode zum Verschwinden bringen, was Verstärkung des Hauptstroms bedeuten würde, sondern es wird das Ozon sich in die Elektrode entladen, folglich einen Theil der Gesammtspannung im Metall neutralisiren, wodurch auch in diesem Falle sowohl die Stromwirkung, wie die Spannungswirkung geschwächt wird, sowohl der Theil der Spannung kleiner wird, welcher erst im Elektrolyten zum Verschwinden kommen soll und die Bewegung, den Hauptstrom unterhält, als auch der Theil der Spannung, welcher in der Elektrode zurückgehalten polarisirend auf den Sauerstoff wirkte.

So wie das einer Platinplatte, die in Ozon-haltige Luft getaucht wird, adhärirende Ozon dieselbe negativ polarisirt, so dass sie sich negativ gegen eine andere Platinplatte verhält, so verliert die als positive Elektrode dienende Platinplatte von ihrer positiven Spannung durch das von ihr aus erzeugte und ihr adhärirende Ozon, die Elektrode wird gleichfalls polarisirt; es wird die im Stromkreise nach der einen Richtung hin erzeugte positive Spannung dadurch, dass ein Theil derselben durch Vertheilung negativ-elektrischen Sauerstoff erzeugt, der sich entladet, theilweise gleichsam in entgegengesetzter Richtung zurückgeworfen, wieder aufgehoben. Wenn der Hauptstrom unterbrochen wird, so muss sich diese allmähliche Entladung des Ozons in die positive Elektrode, diese Polarisation ebenso als ein, dem Hauptstrom entgegengesetzt gerichteter, Strom, Polarisationsstrom, zu erkennen geben, wie die Polarisation, welche eine in Ozon-haltige Luft getauchte Platinplatte annimmt. Das Ozon, so weit es in der erörterten Weise mit der positiven Ladung der Elektrode in Wechselwirkung tritt und nicht sofort in der Flüssigkeit aufsteigt und zum Vorschein kommt,

verschwindet natürlich als solches, d. h. verwandelt sich wieder zurück in neutralen Sauerstoff.

Wenn das zugleich mit dem Ozon entstehende Antozon sich mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet, so kann man das gleichfalls eine (positive) Polarisation des Wassers nennen: das Wasser verliert dadurch an Anziehung zur positiven Elektricität der Elektrode.

An Stelle des bei der Polarisation der positiven Elektrode zum Verschwinden kommenden freien Ozons erscheint als Aequivalent entweder der chemische Process bei der Oxydation der Elektrode oder der Polarisationsstrom. Von dem durch die Spannung an der positiven Elektrode erzeugten Ozon verschwindet unter allen Umständen wieder ein grosser Theil, indem es entweder in chemische Verbindung tritt (mit der oxydirbaren Elektrode) oder sich in neutralen Sauerstoff unter Polarisation der Elektrode zurückverwandelt.

Das mit dem Wasser in Verbindung tretende Antozon hat an der positiven Elektrode, von der aus es erzeugt wird, keine Verminderung zu erleiden. Wenn das Wasserstoffsuperoxyd durch Diffusion oder unter Zersetzung und Wiederbildung bis an die negative Elektrode gelangt, so wird es definitiv zersetzt werden, indem hier das Antozon sich der Elektrode gegenüber ebenso verhält, wie das Ozon der positiven Elektrode gegenüber. Da aber das Wasserstoffsuperoxyd in der Nähe der seinem Bestehen unschädlichen positiven Elektrode entsteht, so befindet sich dasselbe resp. das darin enthaltene Antozon jedenfalls unter seiner Erhaltung günstigeren Bedingungen, als das Ozon, und durch Behinderung der Diffusion können die Bedingungen für Erhaltung des Antozons noch günstiger gemacht werden. Meidinger fand nun in der That, dass die Menge des bei der Elektrolyse des Wassers gebildeten und anzutreffenden Wasserstoffsuperoxyds bedeutend mehr beträgt, resp. dessen Gehalt an Antozon, als die Menge des zum Vorschein kommenden freien Ozons.

Die Elektrolyse des Wassers lässt sich in gewisser Weise vergleichen der Polarisation des atmosphärischen Sauerstoffs

zwischen den Polen der Inductionsrolle, wobei hier davon ganz abgesehen werden kann, dass hier die Pole wechseln. Nach der oben hingestellten Ansicht besteht das Molekül atmosphärischen Sauerstoffs aus zwei Sauerstoffatomen, und sofern diese von einander getrennt werden können, ist der neutrale Sauerstoff zersetzbar, wie ein Elektrolyt. Wenn elektrische Spannung, positive und negative, von beiden Seiten auf das Wassermolekül wirkt, so wird dasselbe polarisirt, der Uebergangswiderstand, den die Elektroden darbieten, ist aber nicht gross genug, um zu verhindern, dass die Spannungen (der Elektroden), welche das Wassermolekül polarisirten, sich zum Theil mit den Spannungen der beiden heterogenen Atome ausgleichen, so dass die Spannungen der letzteren zum Verschwinden kommen: hierauf beruhet die den elektrischen Strom in der Säule, die Erzeugung von Spannungen auf den Elektroden unterhaltende Wirkung des Elektrolyten. Wenn der neutrale Sauerstoff zwischen den Polen der Inductionsrolle polarisirt wird, so rechnet man nicht darauf, dass durch das Verschwinden von Spannungen in dem Sauerstoff, nämlich durch Ausgleichung der zuerst durch Vertheilung ertheilten Spannungen des Ozons und Antozons die Erzeugung von Spannung an den Polen der Rolle unterhalten werde, sondern diese wird anderweitig unterhalten, und anderseits ist der Uebergangswiderstand zwischen dem, etwa mit Glas überzogenen Pol der Rolle und dem trocknen Sauerstoff so gross, dass die Spannung an den Polen sehr gesteigert werden kann, und in demselben Masse die Polarisation des Sauerstoffs. Bei dieser Elektrisirung des neutralen Sauerstoffs der Atmosphäre sucht man den Uebergang, die Bewegung der Elektricität möglichst zu vermeiden, zu verzögern, weil es nur auf Spannungswirkung, auf Vertheilung ankommt, und diese durch die Entladung nur geschwächt wird. Bei der Elektrolyse des Wassers muss durch Entladung so zu sagen der Elektrode erst neutraler Sauerstoff erzeugt, dargestellt werden, denn ehe nicht die Spannungen, welche in der Verbindung Wasser enthalten sind, dadurch zum Verschwinden gebracht werden, dass sie sich mit einem Theil der

Spannung der Elektroden, der Pole ausgleichen, zerfällt die chemische Verbindung nicht definitiv, das Wassermolekül ist wohl polarisirt, aber nicht zersetzt, und nur der Theil der Spannung der positiven Elektrode, welcher durch deren Widerstand in derselben zurückgehalten wird, und zwar auf Kosten der Menge des erzeugten neutralen Sauerstoffs zurückgehalten wird, kann nachträglich auf den ausgeschiedenen Sauerstoff ebenso wirken, wie die Spannung an den Polen der Inductionsrolle.

Zweiter Abschnitt.

Die Polarisation des Sauerstoffs bei der Verbrennung.

Seit der Phosphor bekannt ist, sagte Schönbein in einer seiner neueren Abhandlungen, weiss man auch, dass derselbe, sobald er bei gewöhnlicher Temperatur mit der atmosphärischen Luft in Berührung gesetzt wird, weisse Nebel um sich bildet, und er fügte mit Recht hinzu, dass diese Nebel nur in wasserhaltiger, durchaus nicht in vollkommen trockner Luft entstehen, also nur unter den Umständen, unter welchen der Phosphor langsam verbrennt. Diese Nebel, welche sich in der Umgebung des langsam verbrennenden Phosphors bilden, haben im Laufe der Zeit verschiedene Deutungen erfahren.

Es konnte nicht fehlen, dass sie Denjenigen, welche sich mit der Ozonerzeugung bei der langsamen Oxydation des Phosphors beschäftigten, auffielen, weil sie eben ein steter Begleiter des Ozons sind, so lange sich dasselbe beim Verbrennen des Phosphors erzeugt. Williamson[1]) erklärte diese Nebel für Phosphorsäure, welche sich durch Oxydation von in der Luft suspendirter phosphoriger Säure oder auch etwa von Phosphordampf bilde. Schönbein[2]) meinte anfänglich, der Nebel könne wohl nichts Anderes, als phosphorige Säure sein, welche sich beim Zusammentreffen des

[1]) Bemerkungen und Versuche über die Ozontheorie. Annalen der Chemie und Pharmacie. 1847. Bd. 61. p. 31.

[2]) Ueber die Erzeugung des Ozons durch Phosphor in reinem Sauerstoffgas. Poggendorff's Annalen. 1848. Bd. 15. p. 372.

unsichtbaren Phosphordampfs mit Sauerstoff bilde. Schönbein[1]) hob dann hervor, dass, wenn diese für phosphorige Säure gehaltenen Nebel in einer Flasche mit Wasser geschüttelt werden, sie nicht sofort verschwinden, sondern dass erst nach einiger Zeit das Gefäss ganz durchsichtig wird. Nun fragt Schönbein, woher es komme, dass einerseits die trockne phosphorige Säure sich so begierig in Wasser löst, während jene bei langsamer Verbrennung des Phosphors in feuchter Luft erzeugte Säure sich so langsam im Wasser löse, ferner woher es komme, dass letztere knoblauchartig rieche, jene geruchlos sei. So kam denn Schönbein zu der Vermuthung, es möchte zwei isomere phosphorige Säuren geben. Osann,[2]) welcher Marignac's Verfahren anwendete und atmosphärische Luft im Strome über Phosphor leitete, sah den weissen Nebel ebenfalls und erklärte zuerst, dass derselbe eine der bekannten Säuren des Phosphors nicht sein könne: die nebelige Luft konnte über Wasser aufgesammelt werden, ohne dass der Nebel verschwand. Osann leitete die Nebel durch Schwefelsäure, Kalilauge, sie verschwanden nicht. Er leitete ferner den ozonisirten nebeligen Luftstrom durch Jodkaliumlösung: das Ozon wurde absorbirt, die Nebel blieben. Ferner konnte Osann den Nebel ohne Veränderung durch Eisenvitriollösung, Salpetersäure, salpetersaures Silberoxyd, arsenige Säure leiten. Später trat Osann aber doch der Ansicht Schönbein's bei,[3]) dass jene Nebel phosphorige Säure seien, und dass es zwei Modificationen der phosphorigen Säure gebe, eine im Wasser leicht lösliche und eine schwer lösliche. Osann schloss dies daraus, dass er in dem Wasser, über welchem jene Nebel allmählich verschwunden waren, eine Reaction auf phosphorige Säure erhielt. Schönbein[4]) verliess in neuester

[1]) Hat der Phosphor einen Geruch? Poggendorff's Annalen. 1848. Bd. 15. p. 383.

[2]) Zur nähern Kenntniss des Ozons. Poggendorff's Annalen. 1848. Bd. 15. p. 389.

[3]) Zur nähern Kenntniss des Ozons. Poggendorff's Annalen. 1849. Bd. 17. p. 594.

[4]) Ueber die Bildung des salpetrichtsauren Ammoniaks aus Luft und Wasser. Baseler Verhandlungen. III. 2. p. 202.

Zeit seine frühere Meinung und hob hervor, dass man an phosphorige Säure bei jenen Nebeln gar nicht hätte denken sollen, weil diese Säure sich so leicht im Wasser löst; er machte ferner geltend, dass die Nebel keine Wirkung auf befeuchtetes blaues Lacmuspapier hervorbringen. Dagegen erklärte nun Schönbein die Nebel für salpetrigsaures Ammoniak. Die Gründe, welche Schönbein zu dieser Ansicht geleitet haben, werde ich unten prüfen und zunächst mich zu meinen eigenen Versuchen wenden.

In den Versuchen, welche zuerst mitgetheilt werden sollen, wurde ein Luftstrom über Phosphor geführt. Eine nahezu 2 Centimeter weite Glasröhre von 5 Decimeter Länge war an dem einen Ende ausgezogen und rechtwinklig umgebogen; das andere nicht ausgezogene Ende war unter flachem Winkel nach der gleichen Seite gebogen. Von dieser Seite her konnte der etwa 4,5 Decimeter lange grade Theil der Glasröhre, welcher horizontal auf einem Stativ befestigt war, mit Phosphorstangen gefüllt werden. Der Luftstrom wurde von derselben Seite her in die Röhre geleitet, strich über die zur Hälfte ihres Umfanges in Wasser liegenden Phosphorstangen und trat dann aus dem rechtwinklig gebogenen, also vertical aufwärts gerichteten ausgezogenen Ende der Röhre aus. Um nun die in der Röhre ozonisirte Luft durch Vorlagen weiter zu leiten, war dieselbe Einrichtung getroffen, wie für den elektrisirten Luftstrom: das ausgezogene Ende der Phosphorröhre war mit einem Quecksilbernapf umgeben, in welches der weitere Theil passend gebogener Glasröhren eintauchte, deren anderes Ende in die je nach Umständen verschiedenen Vorlagen einmündete.

Leitet man den über Phosphor ozonisirten Luftstrom durch concentrirte Jodkaliumlösung, durch welche er desozonisirt wird, und darauf durch Wasser, so treten aus dem Wasser dicke weisse Nebel hervor, welche in die Atmosphäre geleitet oft noch weithin als weisse Wölkchen sich erhalten. Schon bevor der Luftstrom in das Jodkalium gelangt, ist er nebelig, aber wenn man dafür Sorge trägt, dass das den Phosphor bespülende Wasser nicht irgendwo in der Röhre so hoch steht, dass der Luftstrom Blasen bildet, wenn viel-

mehr dieses Wasser vollkommen ruhig ist, so pflegt der Nebel in dem Luftstrom vor Eintritt in das Jodkalium nur schwach zu sein im Verhältniss zu der Mächtigkeit des Nebels über der Wasservorlage. Auch über der ganz concentrirten Jodkaliumlösung fehlen die Nebel nicht, doch sind sie gleichfalls bedeutend schwächer, als da, wo nun der Luftstrom durch Wasser geleitet ist. Man kann den stark nebeligen Luftstrom durch viele Wasservorlagen nach einander leiten, ohne dass der Nebel eine merkliche Abnahme erleidet. Er pflegt, wenn der Phosphor nicht roth ist und viel Ozon erzeugt, so stark zu sein, dass ein Kolben von $^1/_2$ bis 1 Litre Inhalt völlig undurchsichtig ist, wenn er mit der nebeligen Luft angefüllt wurde.

Wie man nach dem oben Mitgetheilten wohl schon vermuthen wird, so ist dieser Nebel nichts Anderes als Antozon, welches Wasserdampf angezogen und zu Nebel verdichtet hat. In der That ist das Verhalten jener beim langsamen Verbrennen des Phosphors entstehenden Nebel, resp. nebelbildenden Substanz genau dasselbe, wie das derjenigen Nebel, welche das durch Elektrisiren erzeugte Antozon mit Wasserdampf bildet. Sammelt man die zuerst desozonisirte und darauf durch Wasser geleitete stark nebelige Luft in einem trocknen Kolben, so verschwindet der Nebel in dem verschlossen hingestellten Gefässe im Laufe von 20 Minuten bis zu $^1/_2$ Stunde, und es kann nun durch Schütteln der Luft mit Wasser kein Nebel mehr erzeugt werden. Dann aber ist der untere Theil der innern Oberfläche des Glases mit einem zarten Thau beschlagen, das Wasser, welches den Nebel bildete, hat sich abgesetzt. Dasselbe geschieht, wenn man den nebeligen Luftstrom auf seinem Wege durch eine trockne Vorlage leitet: hier wird im Laufe einiger Stunden so viel Wasser abgesetzt, dass dasselbe in grossen Tropfen zusammenläuft. Leitet man den nebeligen Luftstrom durch ein langes Chlorcalcium- oder Schwefelsäurerohr und darauf durch eine trockne Vorlage, so erscheint in dieser kein Nebel, vorausgesetzt, dass der Trockenapparat hinlänglich gut trocknend wirkt; sobald man dann aber dem getrockneten Luftstrom wieder

Feuchtigkeit darbietet, so wird er wieder nebelig, und dies geschieht auch schon, wenn er in die feuchte Atmosphäre ausströmt. Bei diesen Versuchen kommt aber gleichfalls der Umstand in Betracht, dass der Luftstrom sich nicht zu lange Zeit innerhalb der verschiedenen Vorlagen aufhalten darf, weil im Laufe der Zeit die Fähigkeit, Nebel zu bilden, verloren geht, schneller, wenn Feuchtigkeit zugegen ist (vergl. oben).

Unter allen Umständen ist das Verhältniss des Ozons zu dem nebelbildenden Antozon in dem über Phosphor geleiteten Luftstrom ein anderes, als in dem trocknen elektrisirten Luftstrom; in jenem ist nämlich die Menge des zum Vorschein kommenden Ozons im Verhältniss zu dem nebelbildenden Antozon bedeutend kleiner, als in dem trocknen elektrisirten Luftstrom. Meine Einrichtungen, wie ich sie gewöhnlich gebrauchte, waren nun von der Art, dass der Ozongehalt des trocknen elektrisirten Luftstroms bedeutend grösser war, als der Ozongehalt des über Phosphor geleiteten Luftstroms: gleichwohl war auch bei den günstigsten Verhältnissen die Mächtigkeit des Nebels, wie er in dem elektrisirten Luftstrom erhalten werden konnte, stets geringer, als die Mächtigkeit des Nebels in dem über Phosphor geleiteten Luftstrom. Dieser Unterschied im Verhältniss des Ozons zum Antozon in beiden Versuchen wird unten wieder zur Sprache kommen: hier musste er deshalb schon erwähnt werden, weil er bei den folgenden Versuchen sehr zu berücksichtigen ist. Ich gab oben an, dass dem elektrisch erzeugten Antozon das Nebelwasser entzogen werden kann durch concentrirte Salzlösungen, so wie anderseits solche concentrirte Salzlösungen dem trocknen Antozon auch nicht gestatten, entweder überhaupt Nebel zu bilden, oder so mächtige Nebel, wie es der Menge und dem Zustande des Antozons (bezüglich seines Abklingens) nach möglich wäre. Das über dem verbrennenden Phosphor entstehende Antozon verhält sich ebenso, aber bei den betreffenden Versuchen war wohl zu berücksichtigen, dass man es mit bedeutend grösserem Antozongehalt, mit bedeutend mächtigeren Nebeln zu thun hatte, und dass dieselben Einwirkungen, welche ge-

nügten, dem elektrisch erzeugten Antozon sein Nebelwasser zu nehmen, nicht ausreichten, um auch dem Nebel in den Versuchen mit Phosphor das Wasser völlig zu entziehen. Diese Bemerkung gilt allerdings zunächst speciell nur für meine Versuche und meine Einrichtungen; aber der Unterschied im Verhältniss des Ozons zum Antozon in den beiderlei Versuchen tritt eben unter allen Umständen auf, und wenn Jemand die beiderlei Versuche wiederholt, so muss der genannte Unterschied berücksichtigt werden. Soll einem Antozon-haltigen Luftstrom das Nebelwasser durch irgend ein Austrocknungsmittel entzogen werden, so dass der Nebel verschwindet, so kommt die Zeit und die Innigkeit in Betracht, während und mit welcher der Nebel in Berührung ist mit dem Austrocknungsmittel, und ausserdem die Mächtigkeit des Nebels. Ebenso hängt es auch von der Menge des vorhandenen Antozons ab, ob in einer Luft, die wenig Feuchtigkeit enthält, ein merklicher Nebel zu Stande kommt oder nicht. So kann es nun allerdings kommen, dass, wenn man den sehr mächtigen Nebel, wie er in dem über Phosphor geleiteten Luftstrom entstehen kann, durch niedere Schichten concentrirter Schwefelsäure, oder Kalilauge, oder concentrirte Salzlösungen leitet, keine merkliche Abnahme des Nebels erfolgt, und das hat Osann gesehen; wenn man aber den Nebel mit den genannten Flüssigkeiten in innigere Berührung bringt, so wird der Nebel allerdings vermindert oder er verschwindet ganz, ohne dass die Fähigkeit, mit Wasser von Neuem Nebel zu bilden, verloren geht, so weit nicht das Abklingen des Antozons in Betracht kommt. Zweckmässig sind für diese Versuche wiederum Röhren mit grossen Glasperlen, auf welchen die concentrirten Lösungen ausgebreitet sind, oder auch Pettenkofer'sche Röhren, in denen die Luftblasen langsam aufsteigen.

Dass der über Phosphor geleitete Luftstrom schon sofort nebelig ist, ehe er durch weitere Vorlagen geleitet wurde, ist natürlich dadurch bedingt, dass der Luftstrom feucht ist, sofern ja der Phosphor halb unter Wasser liegt; und dass der Nebel hier auftritt und sich das Antozon überhaupt neben dem Ozon trotz der Gegenwart von Wasser in

so grosser Menge erhält, was auf den ersten Blick dem oben Mitgetheilten zu widersprechen scheinen könnte, ist dadurch bedingt, dass der Ozongehalt im Verhältniss zum Antozongehalt so gering ist gegenüber den Versuchen mit elektrisirtem Luftstrom, und zwar ist dieses bedeutende Misverhältniss zwischen der Menge des zum Vorschein kommenden freien Ozons und der des Antozons dadurch bedingt, dass der Phosphor einen grossen Theil des ursprünglich erzeugten Ozons für sich in Anspruch nimmt. Der Phosphor erzeugt das Ozon, aber er desozonisirt auch die Luft wieder zum grossen Theil, indem der Phosphor sich mit dem Ozon verbindet, und so ist denn dieser Fall vergleichbar dem Falle, dass man den elektrisirten Luftstrom z. B. durch Jodkalium nicht vollständig, sondern nur zum Theil desozonisirte. Sowie nun die völlige Befreiung des Antozon-haltigen Luftstroms vom Ozon es möglich macht, das Antozon im feuchten Zustande längere Zeit zu erhalten, als dies bei Gegenwart des Ozons der Fall sein würde, so wirkt natürlich in dem gleichen Sinne auch schon eine beträchtliche Verminderung des Ozongehalts, wie sie der verbrennende und verdampfende Phosphor bedingt. Uebrigens wurde auch oben schon mitgetheilt, dass, wenn dem Ozon- und Antozon-haltigen Luftstrom sofort so viel Wasser dargeboten wird, dass das Antozon einen Nebel bilden kann, dann die Gegenwart des Ozons nicht so nachtheilig für das Bestehen des Antozons ist, als dann, wenn beide nur mässig feucht zusammen sind, ohne dass das Antozon einen Nebel bilden kann. So ist es denn nun aus mehren Gründen durchaus nicht auffallend, dass in dem feuchten Luftstrom, wie er die Phosphorröhre verlässt, viel Antozon, zum Theil schon Nebel-bildend neben einem relativ kleinen vom Phosphor übrig gelassenen Rest des Ozons vorhanden ist und sich erhält, bis das Ozon durch vorgelegtes Jodkalium vollends absorbirt wird. Dass, auch wenn hier ganz concentrirte Jodkaliumlösung angewendet wird, dennoch Nebel über derselben erscheinen, obwohl concentrirte Salzlösungen trocknend wirken können, hat seinen Grund theils in der grossen Menge des Antozons, die eine starke Anziehungsgrösse zum Wasser repräsentirt,

theils darin, dass das Antozon an dieser Stelle noch nicht weit im Abklingen vorgeschritten ist. Bei recht starkem Antozongehalt des elektrisirten Luftstroms erscheinen ja auch sogar über der desozonisirenden concentrirten Jodkaliumlösung schwache Nebel (vergl. oben).

Leitet man das über Phosphor entstandene Antozon entweder getrocknet oder als Nebel durch eine stark erhitzte Glasröhre, so verschwindet es. Das Gleiche tritt ein, wenn das Antozon über Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd geleitet wird, vorausgesetzt auch hier, dass die Berührung innig genug ist.

Der Phosphor leuchtet nur, sofern er verbrennt, nicht sofern er verdampft.[1]) Leitet man vollkommen sauerstofffreie Gase über den Phosphor, wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, so leuchtet der Phosphor nicht, es tritt selbstverständlich kein Ozon auf, und ebensowenig erscheinen Nebel, oder sind Nebel mit dem Gasstrom in der bekannten Weise zu erzeugen. Sobald den Gasen Sauerstoff zugemischt wird, so beginnt der Phosphor zu leuchten, und es entstehen Nebel in dem feuchten Gasstrom. Bei derartigen Versuchen, in welchen man mittelst dreischenkliger Glasröhre zwei verschiedene Gase, nämlich Sauerstoff und ein anderes reines Gas in verschiedenem Mengenverhältniss über den Phosphor leitet, lässt sich der Fall herstellen, dass der Phosphor sämmtliches Ozon für sich in Anspruch nimmt, während das zugleich mit dem Ozon entstehende Antozon allein übrig bleibt. Dies ist nicht der Fall, wenn bei gewöhnlicher Temperatur atmosphärische Luft über den Phosphor in Stangen, nicht mit sehr vergrösserter Oberfläche, geleitet wird. Darin ist so viel Sauerstoff, und entsteht so viel Ozon, dass die Menge des entstehenden Ozons grösser ist, als dass der langsam verbrennende Phosphor dasselbe völ-

[1]) Ueber das Leuchten des Phosphors. Nachrichten von der G. A.-Universität und der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. 1862. Mai. Nr. 12. Von dem in dieser Mittheilung Ausgesprochenen nehme ich hier ausdrücklich dasjenige zurück, was auf p. 222 und 223 über die Ursache der Ozonerzeugung durch den Phosphor gesagt wurde. Vergl. den weitern Verlauf der Untersuchung.

lig für sich in Anspruch nähme. Es lässt sich aber eine Mischung von z. B. Stickstoff oder Kohlensäure und wenig Sauerstoff herstellen, in welcher der Phosphor leuchtet, in welcher er langsam verbrennt, ohne dass freies Ozon zum Vorschein kommt, wohl aber kommt Antozon resp. dessen Nebel zum Vorschein. Dieser Versuch wird später noch von Interesse werden; hier will ich nur darauf aufmerksam machen, dass, da der Phosphor in dem Sauerstoff-armen Gasstrom eben so stark verdampft, wie in die Sauerstoffreichere atmosphärische Luft, bei gleicher Geschwindigkeit des Stroms und sonst gleichen Bedingungen, es nicht auffallend ist, ein Verhältniss der Sauerstoffmenge zu finden, bei welcher der Phosphordampf das ursprünglich in dem Gasstrom entstehende Ozon sämmtlich für sich in Anspruch nimmt, so wie derselbe ja beim langsamen Verbrennen des Phosphors in atmosphärischer Luft einen ansehnlichen Theil des Ozons in Anspruch nimmt. Obiger Fall schliesst sich in gewisser Beziehung an den Fall der raschen Verbrennung des Phosphors, worauf ich später eingehen werde.

Wenn man es durch Herstellen einer reinen Oberfläche des Phosphors dahin gebracht hat, dass derselbe in reinem Sauerstoff verdampft und langsam verbrennt, was aber in der Regel in die rasche Verbrennung sehr bald übergeht, so kommt Ozon zum Vorschein und Antozon, d. h. der Sauerstoff, welcher mit Wasserdampf Nebel bildet. —

Man hat bisher den Nebel in dem über Phosphor geleiteten Luftstrom stets auf seine Löslichkeit in Wasser untersuchen zu müssen geglaubt, und dabei gelangte man zu dem Resultat, dass es jedenfalls eine sehr schwer lösliche Substanz sein müsse; denn in der That, wenn man eine Flasche voll nebeliger Luft mit Wasser schüttelt, so verschwindet der Nebel erst im Verlauf von 15—20 Minuten völlig. Es ist nun natürlich eine Frage für sich, ob der Nebel etwa unter Umständen Körper suspendirt (oder aufgelöst) enthält, welche sich in dem Wasser beim Schütteln oder beim Durchleiten auflösen, hierauf werde ich alsbald eingehen. Sollte dies aber auch der Fall sein, so ist doch dann ein solcher Körper nicht der Nebel selbst; von einer Löslichkeit dieses

Nebels im Wasser kann keine Rede sein, weil er selbst Wasser ist. Das, was man für langsame Auflösung des Nebels in Wasser gehalten hat, ist nichts Anderes als Verschwinden des Nebels unter Abgabe, unter Fallenlassen seines Wassers, bedingt durch das allmähliche Abklingen des Antozons, d. h. durch allmählichen Verlust der Eigenschaft des Sauerstoffs, Wasserdampf anzuziehen und zu verdichten. In einer ganz trocknen, mit nebeliger Luft gefüllten Flasche verschwindet der Nebel beinahe eben so schnell, oder so langsam, wie beim Schütteln mit Wasser.

Aus dem Mitgetheilten geht die völlige Uebereinstimmung im Verhalten der Nebel, wie sie in dem über Phosphor geleiteten Luftstrom erscheinen, mit dem durch Elektrisiren des Sauerstoffs dargestellten Antozon resp. dessen Nebeln hervor. Ich habe die Mittheilung der Versuche kurz gehalten, weil sie in der That nur die Wiederholung der oben mitgetheilten Versuche mit dem durch Elektrisiren dargestellten Antozon sind, wobei nur zu berücksichtigen ist, dass mittelst Phosphor im Verhältniss zum freien Ozon mehr Antozon erhalten wird, dieses aber vom Augenblick des Entstehens an feucht, nebelig ist.

Dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors ausser Ozon auch Antozon entsteht, hat Schönbein[1]) bereits vor längerer Zeit nachgewiesen und zwar gleichfalls aus der Beziehung des Antozons zum Wasser, die aber Schönbein nur so weit kannte, als sie zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd führt, während ihm die sich unmittelbar hieran schliessende Beziehung des Antozons zum dampfförmigen Wasser noch unbekannt war. Schönbein's betreffende Angaben habe ich vollkommen bestätigt gefunden.

Wird der über Phosphor ozonisirte Luftstrom zuerst durch concentrirte Jodkaliumlösung desozonisirt und darauf durch eine oder zwei Wasservorlagen geleitet, so findet man, wenn der Versuch eine gehörige Zeit gedauert hat (mehre Stunden wenigstens), in dem Wasser Jodsäure und

[1]) Ueber die chemische Polarisation des Sauerstoffs. Baseler Verhandlungen. II, 3. p. 252.

Wasserstoffsuperoxyd, wie in dem entsprechenden Wasser bei den Versuchen mit elektrisirter Luft. Von der Anwesenheit der Jodsäure überzeugt man sich direct durch den Nachweis des Jods nach Zersetzung der Jodsäure in der eingedampften Flüssigkeit. Der Ursprung dieser Jodsäure ist nach dem oben Erörterten bekannt: das Ozon verbrennt auch das ausgeschiedene und zunächst in die noch ozonhaltigen Luftblasen verdampfende Jod zu Jodsäure, und diese wird in dem Antozonnebel suspendirt oder aufgelöst so weit hin fortgeführt; ich beziehe mich auf das für die analoge Erscheinung bei den Versuchen mit elektrisirter Luft Beigebrachte. (S. auch eine Note im dritten Abschnitt.) Auch im vorliegenden Falle gelangt wohl weniger Jodsäure in die Wasservorlagen, wenn man hinter das Jodkalium zunächst concentrirte Kalilauge einschaltet, aber die Nebel halten auch dann noch Jodsäure suspendirt und führen sie weiter. Der Gehalt des vorgelegten Wassers an Jodsäure ist es zunächst, welcher bedingt, dass verdünnte Jodkaliumlösung auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Säure durch jenes Wasser zersetzt wird. Dass dann, wenn man mehre Wasservorlagen hintereinander anbringt, der Jodsäuregehalt derselben abnimmt von der ersten zur letzten, bedarf kaum der Erwähnung.

Der Gehalt des Wassers an Wasserstoffsuperoxyd ergiebt sich wiederum daraus, dass das vollkommen neutrale oder neutral gemachte Wasser den verdünnten Jodkaliumkleister auf Zusatz von wenig verdünnter Eisenvitriollösung zersetzt. Wird das Wasser der Vorlagen eingedampft, so büsst es dabei diese auf Zusatz von Eisenvitriol sich entfaltende oxydirende Wirksamkeit ein, nämlich den Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, während die Jodsäure unzersetzt bleibt, ihre Lösung sich concentrirt und also die auf Säurezusatz sich entfaltende oxydirende Wirksamkeit sich concentrirt. Da das Wasserstoffsuperoxyd gleichfalls sich mit der angesäuerten Jodkaliumlösung zersetzt, so besteht die Reaction, welche man mit dem nicht eingedampften Jodsäure- und Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Wasser und angesäuertem Jodkalium vornimmt, aus zwei Reactionen, während der Eisenvitriol nur die Wasserstoffsuperoxyd-

reaction einleitet. Die Mengen des in jenem Versuch entstehenden Wasserstoffsuperoxyds sind auch hier nur klein; in der ersten Wasservorlage entsteht bedeutend mehr Wasserstoffsuperoxyd als in den folgenden.

Bemerkenswerth ist, dass das Verhältniss, in welchem in dem Wasser der ersten Vorlage Jodsäure und Wasserstoffsuperoxyd sich finden, das Umgekehrte ist von dem Verhältniss, in welchem sich beide in dem ganz entsprechenden Versuch mit elektrisirter Luft an dem entsprechenden Orte finden. In letzterm Versuch nämlich ist relativ viel Jodsäure und nur sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd vorhanden, in ersterem Falle, beim Phosphorversuch, ist es umgekehrt, relativ viel Wasserstoffsuperoxyd und sehr wenig Jodsäure. Im erstern Falle kann die Wasserstoffsuperoxydreaction leicht, mislingen und in Folge dessen dasselbe übersehen werden, die entsprechende Jodsäurereaction prävalirt sehr; im andern Falle gelingt die Wasserstoffsuperoxydreaction leicht, und die Jodsäure tritt zurück, so dass diese hier übersehen werden könnte. Diese Differenz in den beiden Versuchen entspricht der schon erwähnten Differenz im relativen Gehalt des Luftstroms in beiden Versuchen, so wie er in's Jodkalium gelangt, an Ozon und Antozon: in dem vom Phosphor kommenden Luftstrom ist relativ wenig freies Ozon und relativ sehr viel Antozon enthalten, in dem elektrisirten Luftstrom ist relativ sehr viel Ozon enthalten und das Verhältniss des Antozons, wenn auch = 1, doch bedeutend kleiner, als in jenem Luftstrom vom Phosphor. Das Ozon aber ist es, welches die Jodsäure bildet, das Antozon dagegen bildet das Wasserstoffsuperoxyd. Während in dem Einleitungsrohr der Jodkaliumlösung, in welcher der elektrisirte Luftstrom desozonisirt wird, sich im Laufe kurzer Zeit ein starker Absatz von jodsaurem Kali bildet, ist die Jodsäurebildung mit dem über Phosphor geleiteten Luftstrom so bedeutend geringer, dass erst im Verlauf von mehren Stunden ein solcher Absatz von jodsaurem Kali merklich zu Stande kommt, während dabei das Antozon in viel grösserer Menge stets vorhanden ist, als in dem elektrisirten Luftstrom. Der Grund für alles Dieses liegt, wie schon erörtert, in der

desozonisirenden Wirkung des Phosphors. Wenn man den Luftstrom vom Phosphor nicht durch Jodkalium, sondern durch alkalische Pyrogallussäure desozonisirt, so enthält das Wasser der Vorlagen gleichfalls Wasserstoffsuperoxyd.

Das Wasser, durch welches die Nebel des desozonisirten Luftstroms gegangen sind, enthält auch hier keine salpetrige Säure und kein Ammoniak, von letzterm sind wenigstens mit dem Jodkalium-Jodquecksilber keine solche Mengen nachzuweisen, dass dieselben auf eine Bildung von Ammoniak bei dem Versuch bezogen werden könnten: die Spuren, welche sich wohl zu erkennen geben, fehlen fast nirgends.

Auffallend ist es, in dem Wasser, durch welches der in Jodkaliumlösung desozonisirte Luftstrom ging, auch Phosphorsäure anzutreffen. Leitet man den Strom aus dem Wasser durch einen trocknen Kolben, so reagiren die in diesem von dem Nebel abgesetzten Wassertropfen sauer. Diese saure Reaction rührt hier nicht wesentlich von Jodsäure her, denn deren Menge ist nur sehr klein, sondern von gewöhnlicher Phosphorsäure, welche leicht in bekannter Weise nachzuweisen ist. Auch wenn der Luftstrom aus der Jodkaliumlösung zuerst durch concentrirte Kalilösung geleitet wird, fehlt die Phosphorsäure nicht in der darauf folgenden Wasservorlage, doch findet sie sich dann in geringerer Menge. Offenbar ist wiederum hier der Antozonnebel Schuld, dass zunächst wohl phosphorige Säure so weithin transportirt wird, die dann in der sehr verdünnten Lösung Sauerstoff anzieht und zu Phosphorsäure wird. Ein nicht nebeliger Luftstrom würde die in ihm enthaltene phosphorige Säure schon in der Jodkaliumlösung, besonders aber in der Kalilösung oder auch in einer Wasservorlage sämmtlich verlieren; der Antozonnebel aber ist im Stande, wie oben schon bei Gelegenheit der so weithin fortgeführten Jodsäure erörtert wurde, Substanzen, die in fein vertheiltem Zustande in ihm sich bilden, wie die Jodsäure aus dem Joddampf, die phosphorige Säure aus dem Phosphordampf es thun, gewissermassen einzuhüllen und durch Flüssigkeiten, die sonst so leicht auflösend wirken, hindurchzuführen,

wenigstens dann, wenn diese Flüssigkeiten nur mit der Oberfläche der von dem hindurchtretenden Luftstrom gebildeten Blasen in Berührung kommen. Wird der nebelige Luftstrom feiner zertheilt, so dass er in viel ausgiebigere Berührung mit jenen Flüssigkeiten kommt, so werden allerdings dann auch die mitgeführten löslichen Substanzen mehr zurückgehalten. (S. eine Note im dritten Abschnitt.)

Wenn man den Luftstrom aus der Phosphorröhre sofort durch Wasser leitet, so pflegt derselbe beim Austritt noch Ozon zu enthalten, und er ist dabei stark nebelig. Der Ozongehalt ist relativ klein, und ich habe es einige Male gesehen, dass gar kein Ozon mehr aus dem Wasser hervorkam, obwohl der Luftstrom vor Eintritt in das Wasser noch Ozon führte. Dieser Fall kann allerdings dann eintreten, wenn die Verdampfung des Phosphors sehr begünstigt ist, und in Folge dessen das anfänglich noch vorhandene Ozon unterweges zur Oxydation des Phosphors verbraucht wird; doch ist ausserdem auch zu berücksichtigen, dass, wie die früheren Versuche ergeben haben, beim Zusammensein von feuchtem Ozon und Antozon, nicht nur Antozon verschwindet, sondern auch Ozon. Ist nun hier bei den Versuchen mit dem Phosphor die Menge des freien Ozons sehr klein, so kann bei jener Ausgleichung von Ozon und Antozon möglicherweise sämmtliches Ozon verschwinden und nur Antozon übrig bleiben, während bei den Versuchen mit elektrisirter Luft, wo dies Misverhältniss zwischen Ozon und Antozon nicht stattfindet, immer das Ozon in grösserer Menge übrig bleibt bei jener Ausgleichung aus Gründen, die oben erörtert wurden. Die relativ geringe Menge des Ozons bedingt es, dass die bedeutende Menge des Antozons in dem vom Phosphor durch Wasser geleiteten Luftstrom nicht sehr merklich von jenem beeinflusst wird und dass die Nebel sich stark bilden, obwohl sie doch auch hier nicht so stark sind, wie in dem desozonisirten Luftstrom: auch bei dem grossen Misverhältniss zwischen Ozon und Antozon macht sich der gegen die Nebelbildung gerichtete Einfluss des Ozons geltend.

Das Wasser, durch welches der Luftstrom direct aus

der Phosphorröhre längere Zeit geleitet wurde, nimmt saure Reaction an: diese rührt, wie leicht nachzuweisen ist, von Phosphorsäure her, welche auf dem Wege vom Phosphor bis in das Wasser und in dem Wasser selbst aus der zunächst aus dem Phosphordampf durch Ozon gebildeten phosphorigen Säure entstand. Auch in einer zweiten Wasservorlage wird noch Phosphorsäure angetroffen, wiederum Folge des Transportes durch den einhüllenden Antozonnebel. Ausser Phosphorsäure enthält jenes Wasser wiederum Wasserstoffsuperoxyd: bei Anstellung der Probe auf dasselbe wird die Phosphorsäure zuvor genau neutralisirt. Salpetersäure in dem Wasser, durch welches der über Phosphor geführte Luftstrom direct geleitet wurde, aufzufinden, ist mir nur selten gelungen, und dann waren es sehr geringe Spuren.

Vergleichen wir das Wasser, durch welches der elektrisirte Luftstrom geleitet wurde, mit dem eben betrachteten Wasser, durch welches der Luftstrom aus der Phosphorröhre geleitet wurde, so stimmen beide darin überein, dass sie Wasserstoffsuperoxyd enthalten; das erstere enthält aber ausserdem als vornehmlichen Bestandtheil Salpetersäure, das letztere nicht, oder nur Spuren davon, dafür Phosphorsäure. Nach dem, was oben über die Bildung der Salpetersäure in dem feuchten elektrisirten Luftstrom abgeleitet wurde, ist die eben hervorgehobene Differenz sofort erklärt: Zur Oxydation des freien Stickstoffs, zunächst zu Untersalpetersäure, müssen Ozon und Antozon zugleich wirken, und ausserdem erwies sich als ein sehr einflussreiches Moment bezüglich der Energie, mit der diese Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, die Trockenheit des Antozons bis zu dem Augenblick, da Wasser zugelassen und die Oxydation möglich wurde. Der aus der Phosphorröhre kommende Luftstrom führt schon nur noch relativ wenig Ozon, und auch dieses wird noch fernerhin durch begleitenden Phosphordampf zum Theil in Anspruch genommen, somit fehlt es an Ozon zur Oxydation des Stickstoffs; Antozon ist zwar in bedeutender Menge vorhanden, aber es ist vom Ursprung an feucht. Die Bedingungen zur

Oxydation des Stickstoffs sind also in dem über Phosphor geleiteten Luftstrom in der That sehr ungünstig.

Manches von dem im Vorstehenden Erörterten gestaltet sich wesentlich anders, wenn man nicht die Wirkungen und die Beschaffenheit des über Phosphor geleiteten Luftstroms untersucht, sondern wenn man die Luft über Phosphor stagniren lässt, wenn man das Wasser untersucht, in dessen unmittelbarer Nähe die langsame Verbrennung des Phosphors stattfand. Dies ist die Methode der Untersuchung, deren sich Schönbein von Anfang an hauptsächlich bedient hat.

Wenn man ein 1—2 Zoll langes Stück Phosphor von reiner Oberfläche in einer locker verschlossenen geräumigen Flasche 12—24 Stunden mit wenig Wasser, welches den Phosphor etwa zur Hälfte bedeckt, liegen lässt, so wird aus dem Wasser, wie bekannt, die früher sogenannte phosphatische Säure, während die Luft in der Flasche fortwährend Ozon und Nebel enthält. Dass die stark saure Flüssigkeit, die sogenannte phosphatische Säure, welchen Ausdruck ich der Kürze halber für diese Flüssigkeit beibehalten will, Phosphorsäure und phosphorige Säure enthält, ist bekannt. Schönbein[1]) wies in derselben ausserdem zunächst Wassertoffsuperoxyd nach, und da er gezeigt hatte, dass nicht das Ozon, sondern nur das Antozon das Wasser zu oxydiren vermag, so schloss er eben aus der genannten Thatsache, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors nicht nur Ozon, sondern auch Antozon erzeugt wird. Der Gehalt der sog. phosphatischen Säure an Wasserstoffsuperoxyd ist in der That so beträchtlich, dass auch die weniger empfindlichen Reactionen dasselbe anzeigen. Wenn man die Phosphorsäure und die phosphorige Säure mit Kalkwasser oder Barytwasser ausgefällt hat, so lässt sich in dem nicht mehr auf blaues Lacmuspapier reagirenden Filtrat trotz der Verdünnung das Wasserstoffsuperoxyd z. B. durch die starke Entwicklung von Sauerstoff nach-

1) Ueber die chemische Polarisation des Sauerstoffs. Baseler Verhandlungen. II, 3. p. 252.

weisen, welche eintritt, wenn man gepulvertes Mangansuperoxyd einträgt, besonders wenn die Flüssigkeit noch angesäuert wird. Wird die neutrale Flüssigkeit mit Jodkaliumlösung vermischt und ein Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung hinzugefügt, so erfolgt starke Jodausscheidung. Der Gehalt der sogenannten phosphatischen Säure an Wasserstoffsuperoxyd ist unvergleichlich viel grösser, als der Gehalt des Wassers, durch welches man Tage lang den sei es zuvor desozonisirten oder auch noch Ozon-haltigen nebeligen Luftstrom aus der Phosphorröhre in den vorhergehenden Versuchen geleitet hat.

Schönbein[1]) hat ferner in der phosphatischen Säure Salpetersäure nachgewiesen, und er hob hervor, dass die Menge derselben nur klein sei. Auch dies habe ich vollkommen bestätigt gefunden. Der Nachweis der Salpetersäure gelingt leicht, wenn man die entweder mit Kalk oder Baryt ausgefällte oder nur mit Kalihydrat neutralisirte Flüssigkeit gehörig eindampft und in der gewöhnlichen Weise mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol auf Salpetersäure prüft. Bemerkenswerth ist, dass die Menge der Salpetersäure, welche im Laufe von etwa 24 Stunden bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entsteht, bedeutend kleiner ist, als die Menge Salpetersäure, welche im Laufe nur einer Stunde durch einigermassen stark elektrisirte Luft gebildet werden kann, während in letzterm Falle die Menge des ursprünglich entstehenden Antozons bedeutend kleiner ist, als die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entstehende Menge. Dieser Vergleich liegt, wie aus dem bisher Mitgetheilten wohl einleuchtet, in der That nicht fern, und werde ich auf denselben noch zurückkommen. Hier mag gleich an die oben erörterte kaum nachweisbare Salpetersäurebildung in dem über Phosphor geleiteten Luftstrom erinnert werden.

Schönbein meint, in der sogenannten phosphatischen Säure sei ferner auch salpetrige Säure und Ammoniak ent-

1) Ueber die Bildung des salpetrichtsauren Ammoniaks aus Luft und Wasser. Baseler Verhandlungen. III, 2. p. 208.

halten. Der Versuch, aus welchem Schönbein schloss, dass die in Rede stehende Flüssigkeit salpetrige Säure enthalte, ist der, dass die saure Flüssigkeit, von welcher halb bedeckt ein Phosphorstück einige Stunden der langsamen Verbrennung unterlag, aus Jodkaliumlösung für sich allein viel Jod ausscheidet. Dies ist vollkommen richtig, aber es folgt daraus noch nicht, dass die sog. phosphatische Säure salpetrige Säure enthält. Oben ist erörtert worden, dass Wasserstoffsuperoxyd sich mit Jodkalium bei Gegenwart freier Säure zersetzt; freilich tritt diese Zersetzung nicht oder nicht so leicht ein, wenn wenig Säure zuerst zu der Wasserstoffsuperoxydlösung gesetzt, und diese dann mit Jodkalium vermischt wird, weil sich dann die vor Zersetzung schützende Wirkung der Säure auf das Wasserstoffsuperoxyd geltend machen kann, wie dies oben des Nähern erörtert wurde; wenn aber die Menge der freien Säure in der Wasserstoffsuperoxydlösung grösser ist, so macht sich dennoch die den Zusammenhang des Jodkaliums lockernde Wirkung der Säure geltend, und die Zersetzung desselben mit dem Wasserstoffsuperoxyd tritt ein. Da es nun zweifellos ist, dass in der sog. phosphatischen Säure viel Wasserstoffsuperoxyd enthalten ist, so kann die mit dieser sauren Flüssigkeit sofort eintretende Zersetzung des Jodkaliums nicht beweisen, dass salpetrige Säure zugegen ist. Ich habe deshalb hier wiederum versucht, auf andere Weise auf die Gegenwart von salpetriger Säure zu untersuchen. Die von Phosphorsäure und phosphoriger Säure befreiete Flüssigkeit wurde mit Kali alkalisch gemacht, eingedampft und nach gehöriger Concentration mittelst Eisenvitriol und verdünnter Schwefelsäure auf die Stickoxydreaction geprüft. Auf diese Weise ist es mir in der That einige Male gelungen, sehr kleine Mengen von salpetriger Säure nachzuweisen; dieselben sind aber so gering, dass die salpetrige Säure nur zum sehr geringen Theil die Zersetzung des Jodkaliums durch die sog. phosphatische Säure bedingt, zum bei weitem grössten Theil wird diese Reaction durch Wasserstoffsuperoxyd bedingt.

Was nun aber den letzten von Schönbein angege-

benen Bestandtheil der sog. phosphatischen Säure, nämlich das Ammoniak, betrifft, so kann ich nach meinen Versuchen diese Angabe, sofern sie sich auf eine Bildung von Ammoniak während der langsamen Verbrennung des Phosphors beziehen soll, nicht bestätigen. Zunächst mag daran erinnert werden, dass, auch wenn in der in Rede stehenden Flüssigkeit Ammoniak enthalten wäre, doch dies Ammoniak nicht mit der salpetrigen Säure in Verbindung gedacht werden könnte, als salpetrigsaures Ammoniak, denn die sog. phosphatische Säure enthält so viel Säure, die stärker ist, als salpetrige Säure, dass ein salpetrigsaures Salz als solches darin nicht enthalten sein könnte. Zersetzt man eine Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak mit Phosphorsäure, so zersetzt sich die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure nicht sofort vollständig, sondern es ist in der von Phosphorsäure stark sauren Flüssigkeit noch nach 2—3 Tagen salpetrige Säure nachzuweisen, wenn dieselbe bei nicht zu hoher Temperatur sich selbst überlassen ist; allerdings aber nimmt der Gehalt an salpetriger Säure unter Stickoxydentwicklung fortwährend ab. Wenn ein oxydirbarer Körper zugegen ist, so erfolgt die Zersetzung der salpetrigen Säure viel schneller. Ich habe mich nun, wie gesagt, nicht überzeugen können, dass die sog. phosphatische Säure Ammoniak enthalte in solchen Mengen, dass dieselben als neugebildet ein Interesse in Anspruch nehmen könnten. Mit feinen Reagentien sind allerdings kleine Mengen von Ammoniak nachzuweisen, das aber ist bei einer der Luft ausgesetzten sauren Flüssigkeit durchaus nicht auffallend, wenn man sich davon überzeugt hat, wie das Ammoniak in kleinen Mengen überall verbreitet ist.

Schönbein hat aber noch andere Versuche beigebracht, aus denen er auf die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak während der langsamen Verbrennung des Phosphors schloss. Schönbein liess ein mit Wasser halb bedecktes Stück Phosphor in einer Flasche eine Zeitlang liegen, bis die Flasche voll von Nebeln war, entfernte dann den Phosphor, goss die phosphatische Säure aus, spülte die Flasche wiederholt aus und liess endlich die noch Ozon und Nebel

enthaltende Luft der Flasche mit ein wenig reinem Wasser stehen, bis die Nebel verschwunden waren. Schönbein meinte, die Nebel hätten sich nun in dem Wasser gelöst. Dieses neutral reagirende Wasser zersetzte ihm den mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumkleister. Schönbein, in der Meinung, dass die Substanz, die den Nebel bildet, unter Auflösung dem Wasser diese Wirksamkeit ertheilt habe, hing reine Badeschwämme mit destillirtem Wasser getränkt in den Ballons auf, auf deren Boden Phosphor langsam verbrannte, und die in Folge dessen mit Ozon- und Nebel-haltiger Luft gefüllt waren. Wurde dann nach einigen Stunden ein solcher Schwamm ausgedrückt, so zersetzte das ausgepresste Wasser die angesäuerte Jodkaliumlösung stark. Aus diesen Versuchen hat Schönbein auf die Bildung von salpetriger Säure geschlossen, sofern allerdings ein salpetrigsaures Salz die genannte Reaction giebt, und da nun die vermeintliche salpetrige Säure jedenfalls nicht frei war, sondern an eine Basis gebunden sein musste, so blieb Nichts übrig, als an Ammoniak zu denken, welches Schönbein in dem aus dem Schwamm ausgepressten Wasser auch nachweisen konnte.

Die Angabe Schönbein's über das Verhalten des neutral reagirenden Wassers, welches aus einem sorgfältig vorher gewaschenen Schwamm ausgepresst werden kann, der einige Stunden über langsam verbrennendem Phosphor hing, ist wiederum vollkommen richtig. Aber es darf aus diesem Verhalten nicht auf die Anwesenheit von salpetriger Säure geschlossen werden. Das aus dem Schwamm ausgepresste Wasser enthält in bedeutender Menge Jodsäure, und diese ist es, welche sich mit dem angesäuerten Jodkalium in bekannter Weise zersetzt. Die Jodsäure ist leicht nachzuweisen: dampft man das aus dem Schwamm gepresste Wasser ein, und leitet man dann schweflige Säure in die concentrirte Flüssigkeit, so erfolgt starke Jodausscheidung, oder, falls zu viel schweflige Säure zugelassen wurde und sich Jodwasserstoffsäure bildete, so erfolgt die Jodausscheidung bei Zersetzung dieser mittelst salpetrige Säure-haltiger Schwefelsäure. Diese Jodsäure entsteht erst in dem Schwamm, wäh-

rend er in der ozonhaltigen Luft hängt. In dem letzten Waschwasser eines gut ausgewaschenen Badeschwamms ist keine Spur von Jod, weder als freies Jod, noch als Jodwasserstoffsäure, noch als Jodsäure nachweisbar; hängt man diesen Schwamm eine Weile in ozonhaltige Luft, so findet sich dann in dem ausgepressten Wasser viel Jodsäure. Der Ursprung derselben liegt auf der Hand: dass der Badeschwamm viel Jod enthält, ist bekannt, nicht aber, in welcher Verbindung; das Ozon aber oxydirt das Jod sehr energisch zu Jodsäure. Jedenfalls ist das Jod im Badeschwamm in unlöslicher Verbindung, wahrscheinlich mit organischer Substanz, wie ja das Jod auch z. B. mit dem Terpentinöl eine Verbindung bildet, in welcher es mit den gewöhnlichen Reagentien auf Jod nicht nachweisbar ist. Das Ozon zerstört diese Verbindung, indem es das Jod oxydirt. Ein Badeschwamm, welcher in den Strom des durch Elektrisiren erzeugten Ozons gebracht wird, enthält alsbald grosse Mengen von Jodsäure. Dabei wird der Schwamm immer mehr entfärbt. Die Nebel, nämlich die Antozonnebel, sind vollkommen unbetheiligt bei der Oxydation des Jods des Schwammes zu Jodsäure, wie denn oben bereits nachgewiesen wurde, dass nur das Ozon das Jod zu Jodsäure oxydirt.

Ich will bei dieser Gelegenheit noch einen Beleg mittheilen dafür, wie sehr man sich bei Versuchen mit Ozon vor der Jodsäure zu hüten hat. Ich hatte einen Versuch eingerichtet, in welchem die durch die Röhre mit Phosphor geleitete Luft durch Wasservorlagen geführt wurde, und zwar bezog sich der Versuch auf die Frage über die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak. Im Widerspruch mit vielen früheren Versuchen erhielt ich mit dem Wasser der einen Vorlage und mit Jodkalium Reactionen, die ich glaubte auf salpetrige Säure beziehen zu müssen. Alsbald aber ergab sich, dass ich mich eines durchbohrten Korkes bedient hatte, welcher früher einmal einen Kolben mit Jod-haltiger Jodkaliumlösung verschlossen hatte und an welchem, so wie in dessen Poren verdampftes Jod haftete: der Ozon-haltige Luftstrom war in jenem Versuch mit diesem Kork in Berührung, und das Ozon hatte das Jod zu Jodsäure oxydirt.

Jodsäure und salpetrige Säure zersetzen sich mit Jodkalium unter vollkommen gleichen Umständen. Eine sehr verdünnte Lösung von Jodsäure und eine verdünnte Lösung von z. B. salpetrigsaurem Ammoniak zersetzen das Jodkalium bei Zusatz eines Tropfens jeder beliebigen Säure, auch beim Einleiten von Kohlensäure; die stärkeren Säuren wirken energischer, schneller, als die schwächeren. Da nun da, wo es sich um sehr wenig salpetrige Säure handelt, die Stickoxydentwicklung nicht zu sehen ist, so lässt sich aus jener Reaction allein, wenn es sich nur um kleine Mengen handelt, nicht erkennen, ob man es mit Jodsäure oder mit salpetriger Säure zu thun hat; wo also irgend nur die Möglichkeit vorliegt, dass Jodsäure zugegen sein könnte, da muss auf diese immer besonders in ganz directer Weise geprüft werden, nämlich durch die Jodprobe. Wasserstoffsuperoxyd kann, wie oben schon erörtert, ebenfalls jene Reaction mit angesäuertem Jodkalium geben, und zwar wiederum mit jeder Säure, falls diese nicht selbst leichter oxydirbar ist, als das Jodkalium. Aber auch das Wasserstoffsuperoxyd kann vollkommen sicher auch dann, wenn man wegen geringer Menge auf die Prüfung mit Jodkalium angewiesen ist, erkannt werden, denn die neutrale reine Jodkaliumlösung wird bei Zusatz von sehr wenig Eisenvitriol nur durch Wasserstoffsuperoxyd, Antozon, nicht durch salpetrige Säure und Jodsäure zersetzt. Wo es sich um grössere Mengen dieser oxydirenden Substanzen handelt, wird man sich natürlich nicht mit der Jodkaliumreaction begnügen. Aber es ist doch von grosser Wichtigkeit bei Untersuchungen, wie die vorliegenden, das Jodkalium mit grosser Sicherheit benutzen zu können, weil dasselbe so sehr empfindlich ist; nur muss man sein Verhalten zu allen möglicherweise in Frage kommenden Körpern studieren und vor Allem stets vollkommen reines, d. h. von Jodsäure freies Jodkalium benutzen. Am besten ist es, und ich habe, wie oben gesagt, es nie versäumt, bei allen Prüfungen mit Jodkalium stets die nach den Umständen erforderlichen Controlversuche gleichzeitig anzustellen.

Indem ich zurückkehre zu dem aus dem dem Ozon aus-

gesetzt gewesenen Schwamm ausgepressten Wasser, so habe ich durchaus keinen Anhaltspunkt finden können zur Annahme von salpetriger Säure in demselben ausser der Jodsäure: die Jodsäure aber genügt vollkommen zur Erklärung des Schönbein'schen Versuchs. Was nun ferner den Ammoniakgehalt des ausgepressten Wassers betrifft, so will ich denselben hier sofort zugeben, und ich habe gleichfalls Ammoniak nachweisen können: die Quelle desselben ist aber offenbar wiederum der Schwamm. Zunächst dürfte es schon nicht leicht sein, aus einem Badeschwamm sämmtliches vorhandene Ammoniak auszuwaschen; ausserdem aber zerstört das Ozon stickstoffhaltige organische Substanzen, wie Eiweisskörper und dahin Gehöriges, sehr energisch unter Ammoniakbildung. Dass aber das Ozon die chemischen Verbindungen, aus denen der Schwamm besteht, angreift, das geht schon aus dem Umstande hervor, dass das Jod aus ihnen ausgeschieden und oxydirt wird. Auf eine Bildung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft kann nimmermehr geschlossen werden aus einem Ammoniakgehalt des aus dem Schwamm gepressten Wassers.

Es bleibt nun der Versuch übrig, nach Ausspülen der phosphatischen Säure die Ozon- und Nebel-haltige Luft eine Weile über reinem Wasser stehen zu lassen. Schönbein fand, dass dieses Wasser dann den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuete. Ich habe dies gleichfalls einige Male gesehen, aber viel öfter sah ich es nicht, und ich bin vollkommen überzeugt, dass in den Fällen, in denen das genannte Resultat eintrat, entweder der Ballon nicht genug ausgespült war, so dass noch kleine Reste der sog. phosphatischen Säure darin waren, die ja vermöge ihres Wasserstoffsuperoxydgehalts Jodkalium zersetzt, und zwar wenn jenes noch mit sehr wenig Säure verbunden ist, nur die auch ihrerseits angesäuerte Jodkaliumlösung (vergl. oben), oder dass, was gar leicht kommen kann, beim Einbringen oder beim Herausschütten ganz kleine Scherben von den Phosphorstangen abgebrochen waren, die beim Ausspülen nicht mit entfernt wurden, und die nun ihrerseits kleine Mengen phosphatischer Säure mit allen ihren Bestandtheilen bildeten.

Ich glaube, ganz abgesehen von meinen grösstentheils negativen Resultaten, um so weniger ein besonderes Gewicht auf den eben erörterten Versuch legen zu dürfen, weil er auch für Schönbein nur die Veranlassung zur Anstellung des Hauptversuchs mit dem Schwamm war, und aus diesem speciell die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft über dem langsam verbrennenden Phosphor abgeleitet werden sollte.

Dass die Nebel nicht salpetrigsaures Ammoniak sein könnten, liegt auf der Hand, und auch Schönbein wird nur an einen etwaigen Gehalt derselben an diesem Salz gedacht haben, denn die Nebel, welche Dampf von salpetriger Säure beim Zusammentreffen mit Ammoniakdampf bildet, sind, wie das für dieses Salz bekannt ist, im Wasser sehr leicht löslich.

In der sogenannten phosphatischen Säure ist also enthalten Phosphorsäure, phosphorige Säure, Wasserstoffsuperoxyd, wenig Salpetersäure und sehr wenig salpetrige Säure, eine Liste von Körpern, wie sie auch Schönbein aufgestellt hat, der nur noch Ammoniak hinzufügte, dessen Gegenwart in kleinen Mengen ich zwar nicht leugnen will, welches ich aber deshalb in obige Liste nicht aufnehmen kann, weil dieser Körper in solchen kleinen Mengen zu allgemein verbreitet sich findet, als dass aus ihrer Gegenwart auf eine Bildung, die hier von Interesse wäre, geschlossen werden könnte. — Dagegen sind, das unterliegt keinem Zweifel, jene anderen Bestandtheile der sogenannten phosphatischen Säure gebildet während und in Folge der Einwirkung des Phosphors auf die ihn umgebende Luft.

Wie bereits Schönbein ermittelt und ausgesprochen hatte, erzeugt also der langsam verbrennende Phosphor Ozon und Antozon, grade so, wie die elektrische Spannung auf den gewöhnlichen Sauerstoff wirkt. Der Phosphor nimmt das Antozon für sich nicht in Anspruch, dagegen einen grossen, wohl den grössten Theil des Ozons, mit welchem er zunächst phosphorige Säure bildet. Das Antozon kann also zunächst auf das den Phosphor bespülende Wasser wirken und erzeugt mit diesem Wasserstoffsuperoxyd; ein an-

derer Theil des Antozons, der nicht sofort beim Entstehen mit dem tropfbar flüssigen Wasser in Berührung kommt, sondern mit dem Wasserdampf über dem Phosphor, zieht denselben zu Nebeln zusammen, und das sind wesentlich die bekannten weissen Nebel, die sich von dem an der Luft liegenden Phosphor erheben. Wie in diesen Nebeln zunächst Phosphordampf und, sofern dieser mit Ozon in Berührung kommt, auch phosphorige Säure suspendirt sein kann, liegt auf der Hand. Was nun ferner die in der sogenannten phosphatischen Säure enthaltene Salpetersäure und salpetrige Säure betrifft, so ist deren Ursprung nach dem früher Mitgetheilten vollkommen klar.

Es wurde oben bewiesen, dass Ozon und Antozon, wo sie beide zugleich unter Anwesenheit von Feuchtigkeit mit freiem Stickstoff in Berührung kommen, schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser noch bei höherer Temperatur Untersalpetersäure erzeugen, welche dann bei ihrer Auflösung in Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure zerfällt. Diese Bedingungen zur Bildung von Untersalpetersäure, zunächst und demnächst Salpetersäure und salpetriger Säure, sind in der Umgebung des feucht an der Luft liegenden Phosphors gegeben, und es liegt natürlich nicht der geringste Grund vor, hier nach einem andern Ursprung der Salpetersäure und salpetrigen Säure suchen zu wollen. Ebensowenig, wie die Elektricität direct die Oxydation des freien Stickstoffs bewirkt, sondern nur sofern elektrische Spannung Ozon und Antozon erzeugt, und sofern elektrische Entladungen nebenbei die die Oxydation wesentlich unterstützende Wärme erzeugen, Untersalpetersäure unter dem Einfluss der Elektricität bei Gegenwart von Wasserdampf gebildet wird, ebensowenig ist der Phosphor bei jener Oxydation des Stickstoffs in anderer Weise betheiligt, als dadurch, dass er Ozon und Antozon erzeugt und nebenbei, sofern er langsam verbrennt, auch Wärme. In beiden Fällen wirkt sicher die Wärme unterstützend auf die Oxydation des Stickstoffs durch Ozon und Antozon, aber ihre Erzeugung bedingt zugleich einen Ausfall an Ozon und Antozon im ersten Fall, sofern die Wärme durch bewegte Elektricität, Ozon und Antozon

durch gespannte erzeugt werden, einen Ausfall an Ozon im zweiten Falle, sofern eben die Wärmeerzeugung in der Umgegend des Phosphors auf dem Verschwinden freien Ozons, Oxydation des Phosphors, beruhet.

Dass in der phosphatischen Säure sich im Verhältniss zu der sehr grossen Menge von Wasserstoffsuperoxyd so wenig Salpetersäure und entsprechend wenig salpetrige Säure findet, beruhet darauf, dass der Phosphor nur einen so kleinen Rest vom Ozon übrig lässt, sofern ja Ozon und Antozon sich bei der Oxydation des Stickstoffs zugleich betheiligen. Die grosse Menge von Salpetersäure, welche beim Elektrisiren feuchter Luft unter Wärmebildung erhalten wird, ist in der sogenannten phosphatischen Säure gewissermassen ersetzt durch die Phosphorsäure nebst phosphoriger Säure und die kleine Menge von Salpetersäure; der leicht oxydirbare Phosphor schützt den Stickstoff vor Oxydation; da aber der Phosphor nur das Ozon in Anspruch nimmt, so bleibt sehr viel Antozon frei, und so entsteht denn hier eine so bedeutende Menge Wasserstoffsuperoxyd, während da, wo Ozon und Antozon ausser dem Wasser nur Stickstoff vorfinden, sich beide mit dem Stickstoff grossentheils verbinden, und auch nur sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird.

Die Differenzen in der Beschaffenheit der sogenannten phosphatischen Säure und des Wassers, durch welchen in den vorhergehenden Versuchen der Luftstrom aus der Röhre mit Phosphor geleitet wurde, erklären sich sehr einfach. In dem Wasser der Vorlage findet sich nämlich relativ viel Phosphorsäure, wenig Wasserstoffsuperoxyd und äusserst kleine Spuren von Salpetersäure: wenn ein Luftstrom über Phosphor geleitet wird, so verdampft derselbe rascher, als wenn die Luft ruhet, somit wird bei Erzeugung von gleich viel Ozon in beiden Fällen die grössere Menge Phosphordampf in dem Luftstrom mehr Ozon in Anspruch nehmen, es entsteht in dem Luftstrom noch relativ viel phosphorige Säure; so sind denn die Bedingungen zur Oxydation des Stickstoffs, was das Ozon betrifft, hier noch viel ungünstiger, als wenn der Phosphor in ruhiger Luft liegt. Ferner aber führt der Luftstrom das Antozon im bereits feuchten Zustande,

Nebel-bildend mit sich, dieses Antozon kommt also mit dem tropfbar-flüssigen Wasser in der Vorlage nicht mehr im ursprünglichen Zustande in Berührung, es besitzt nur noch wenig Energie, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, wie das ja früher bei dem elektrisch erzeugten Antozon nachgewiesen wurde; und derselbe Umstand kommt gleichfalls noch als sehr ungünstiges Moment für die Salpetersäurebildung in dem Strom hinzu, sofern das Antozon ja auch für diesen Zweck muss noch möglichst wenig im Abklingen vorgeschritten sein.

Sofern die vorstehenden Thatsachen in ihrem vollkommen übersichtlichen Zusammenhange von Neuem das bestätigen, was in Betreff des Antozons schon früher abgeleitet wurde, will ich noch einen Versuch hier anführen, der gleichfalls einen Beleg für die Richtigkeit des Obigen liefert. — Nimmt man statt eines Ballons oder einer grossen Flasche zur Erzeugung der phosphatischen Säure und der Ozon- und Antozon-haltigen Luft über derselben, eine tubulirte Glasglocke, die in eine Schale mit wenig Wasser gesetzt und dadurch gesperrt wird, so kann man die Flüssigkeit, die zu phosphatischer Säure werden soll, aus zwei getrennten Portionen bestehen lassen, indem man in die grössere Schale eine zweite kleinere, möglichst flache setzt, die ebenfalls etwas Wasser und den Phosphor enthält. Das Wasser in der äussern Schale befindet sich dann zwar auch in grosser Nähe vom Phosphor, aber es ist doch nicht in unmittelbarer Berührung mit demselben. Dieses äussere Wasser enthält nun nach Verlauf längerer Zeit gleichfalls alle jene Bestandtheile der sogenannten phosphatischen Säure, aber in bedeutend geringerer Menge, als das Wasser, welches mit dem Phosphor in unmittelbarer Berührung ist. Dies ist nun namentlich von Interesse in Bezug auf das Wasserstoffsuperoxyd: die grosse Differenz im Gehalt an demselben im äussern Wasser einerseits, in dem mit dem Phosphor in unmittelbarer Berührung befindlichen anderseits, beruhet eben darauf, dass das Antozon mit dem äussern Wasser nicht im Moment des Entstehens, ehe es Zeit hat, Wasserdampf anzuziehen, in Berührung kommt, sondern erst zu einer Zeit, da es schon im Abklingen begriffen ist.

Die Untersuchungen über die Bestandtheile der sogenannten phosphatischen Säure waren es, bei denen ich auf eine ganz eigenthümliche und merkwürdige Wirkung aufmerksam wurde, die das Ozon auf das Wasser ausübt; ich habe hierauf schon bei früherer Gelegenheit hingewiesen und will jetzt meine Beobachtungen mittheilen.

Schon oben hob ich hervor, dass, wenn vollkommen reine, d. h. Jodsäure-freie verdünnte Jodkaliumlösung mit wenig verdünnter Säure angesäuert wird, zwar durchaus nicht sofort, aber nach Verlauf einiger Zeit, vieler Minuten, langsam fortschreitend Zersetzung des Jodkaliums unter Jodausscheidung eintritt. Diese Zersetzung erfolgt um so schneller, je stärker an sich die zugesetzte Säure ist, schneller also mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure z. B. als mit Essigsäure oder anderen organischen Säuren. Worauf das Eintreten dieser immer erst im Laufe einiger Zeit merklich werdenden Zersetzung beruhet, lasse ich dahingestellt: auf einem ursprünglichen Gehalt des Jodkaliums an Jodsäure beruhet sie nicht; vielmehr wird der geringste Gehalt an Jodsäure dadurch angezeigt, dass bei Zusatz eines Tropfens Säure augenblicklich Jodausscheidung erfolgt. Hat man nun die sogenannte phosphatische Säure durch Ausfällen mit Baryt- oder Kalkwasser von Phosphorsäure und phosphoriger Säure befreiet, und fügt man von dieser ganz neutralen Flüssigkeit einige Cubikcentimeter zu einigen Cubikcentimetern verdünnter Jodkaliumlösung, so erfolgt in dieser Mischung jene sonst nach Ansäuern des Jodkaliums langsam eintretende Zersetzung entweder gar nicht, oder viel später und schwächer. Man nimmt zwei gleiche Portionen einer verdünnten Jodkaliumkleisterlösung, fügt zu der einen eine gewisse Menge reines Wasser, zu der andern eben so viel von jener Flüssigkeit, und bringt zu jeder Probe einen Tropfen z. B. verdünnter Schwefelsäure: man wird stets einen Unterschied im Verhalten der beiden Proben bemerken, die Probe mit reinem Wasser wird früher und stärker Jod ausscheiden, als die andere. Die Art der Säure, die zugesetzt wird, ist für diesen Versuch gleichgültig; dass die organischen Säuren an sich schwächer wirken, wurde schon

bemerkt. Die genannte Thatsache ist nun um so auffallender, als ja jene aus der phosphatischen Säure bereitete Flüssigkeit viel Wasserstoffsuperoxyd enthält, welches in reiner Lösung die angesäuerte Jodkaliumlösung zersetzt. Wenn man in jenem Versuch zu viel Säure zusetzt, dann kehrt sich denn auch in der That das Verhältniss um, dann tritt früher und stärker da Jodausscheidung ein, wo die Wasserstoffsuperoxyd-haltige Flüssigkeit mit dem Jodkalium vermischt ist. Der Versuch muss also nach vollkommener Neutralisation der ausgefällten phosphatischen Säure mit wenig Säure angestellt werden.

Es ist nicht jene in der angesäuerten Jodkaliumlösung nach und nach eintretende Zersetzung allein, deren Eintritt durch jene neutrale, aus der phosphatischen Säure bereitete Flüssigkeit gehemmt, gehindert wird, sondern auch andere, sonst sehr leicht eintretende Zersetzungen des Jodkaliums werden dadurch verzögert, gehemmt, resp. ganz verhindert.[1])

[1]) Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unterlassen, folgende Beobachtungen mitzutheilen über den Einfluss einiger organisch-sauren Alkalisalze auf die Oxydation des Jodkaliums. In einer Mischung von Jodkaliumlösung und wenig Jodsäure oder salpetrigsaurem Alkali tritt bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure z. B. sofort, wie bekannt, Jodausscheidung ein. Fügt man aber der Jodkaliumlösung vorher nur eine geringe Menge einer neutralen Lösung von essigsaurem Ammoniak, essigsaurem Natron, essigsaurem Kali, oder von milchsaurem Ammoniak, milchsaurem Natron zu, so tritt jene Zersetzung mit Jodsäure oder salpetriger Säure entweder viel schwächer ein, oder gar nicht, je nach dem Mengenverhältniss. Auch oxalsaures Ammoniak wirkte in ähnlicher Weise, wie essigsaure und milchsaure Alkalien, doch nicht so stark. Dagegen wirkten die Alkalisalze unorganischer Säuren durchaus nicht in der angegebenen Weise. Ob es sich um Oxydation der organischen Säuren handelt, die das Jodkalium schützt, weiss ich nicht mit Bestimmtheit anzugeben. Zu erinnern ist, dass man bei allen Versuchen, in denen es sich um die Oxydation des Jodkaliums handeln soll, und dieselbe durch Säurezusatz eingeleitet werden muss, wozu auch organische Säuren benutzt werden können, zu vermeiden hat, dass sich organisch-saures Alkali in der Flüssigkeit bildet, wie es z. B. kommen könnte, wenn die Flüssigkeit vorher alkalisch war, oder wenn etwa ein zu grosser Säurezusatz durch Alkali theilweise neutralisirt werden müsste.

Gelegentlich dieser Wahrnehmungen wurde ein auffallendes Verhalten des Chlornatriums beobachtet. Fügte ich zu einer Mischung von

Fügt man absichtlich zu einer verdünnten Jodkaliumlösung etwas Jodsäure und vermischt man wiederum eine Portion mit reinem Wasser, eine zweite gleiche mit ebenso viel von jener Flüssigkeit, so tritt beim Ansäuern beider mit gleich viel Säure (d. h. Wenig von einer verdünnten Säure) in der ersten Probe sofort Jodausscheidung ein, in der andern Probe erfolgt dies je nach den Mengenverhältnissen und nach dem Grade der Wirksamkeit der in Rede stehenden Flüssigkeit entweder später oder in langer Zeit gar nicht.

Ebenso wie die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure mit Jodsäure wird auch die Zersetzung des Jodkaliums mit salpetriger Säure beschränkt oder verhindert durch jene Flüssigkeit. Vermischt man verdünnte Jodkaliumlösung mit etwas Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak und fügt zu der einen Hälfte reines Wasser, zu der andern eben so viel von jener Flüssigkeit, so tritt bei schwachem Ansäuern in der ersten Probe sofort Zersetzung ein, in der andern erfolgt

reinem Jodkalium und salpetrigsaurem Ammoniak eine nicht zu geringe Menge einer concentrirten Lösung von ursprünglich chemisch reinem Kochsalz, welche in dem Zimmer gestanden hatte, in welchem lange Zeit Ozon und Antozon erzeugt worden war, so trat Zersetzung des Jodkaliums ein. Ebenso bewirkte der Zusatz dieser Kochsalzlösung zu einer mit wenig Jodsäure vermischten Jodkaliumlösung die Zersetzung. Für sich allein bewirkte dieselbe, völlig neutral reagirende, Kochsalzlösung allerdings auch Zersetzung des Jodkaliums, aber dieselbe trat erst nach einiger Zeit und viel schwächer ein, als dann, wenn eine jener oxydirenden Substanzen zugegen war, die aber auch für sich allein noch nicht zersetzten: jene Kochsalzlösung hatte hier dieselbe Wirkung, wie der Säurezusatz zu der mit Jodsäure oder salpetrigsaurem Salz vermischten Jodkaliumlösung. — Das chemisch reine krystallisirte Chlornatrium, welches gleichfalls in dem Raume aufbewahrt wurde, in welchem Ozon und Antozon erzeugt wurden, verhielt sich ebenso, wie die Lösung. Dagegen wirkte eine andere Portion derselben Kochsalzlösung, die in einem entlegenen Zimmer aufbewahrt worden war, durchaus nicht in der genannten Weise. Andere Reagentien, welche unter vollkommen gleichen Umständen neben jener Kochsalzlösung eben so lange gestanden hatten, zeigten gar Nichts von jener Wirkung der Kochsalzlösung, so namentlich verhielt sich eine concentrirte Chlorkaliumlösung vollkommen indifferent bei jenen Reactionen, in denen die Chlornatriumlösung zersetzend wirkte. Ich habe dieser Beobachtung noch nicht weiter nachgehen können, muss aber vermuthen, dass das Ozon eine Rolle dabei spielt.

diese später oder schwächer, je nach den Mengenverhältnissen auch gar nicht.

Es ist also in der sogenannten phosphatischen Säure Etwas enthalten, was die Oxydation des Jodkaliums durch verschiedene oxydirende Substanzen hindert, verzögert oder beschränkt. Ich prüfte nun nach einander alle die bekannten Bestandtheile der sogenannten phosphatischen Säure, ob von einem derselben vielleicht jene Wirkung abhängig sei. Kein einziger derselben zeigte etwas Aehnliches. Ich will von den vielen vergeblichen Erklärungsversuchen, die ich mit negativem Resultat prüfte, nicht berichten, sondern sofort zu den Versuchen übergehen, welche die Erklärung gaben in einer Weise, wie sie freilich am wenigsten zu erwarten schien.

Wenn man eine grosse Flasche voll durch Phosphor stark ozonisirter Luft so lange mit destillirtem Wasser ausspült, bis das Spülwasser keine Spur mehr von den Bestandtheilen der phospatischen Säure enthält — ich wiederhole das Ausspülen mit angemessenen Wassermengen bis zu 10 Mal — und darauf in die noch Ozon-haltige Flasche wenig destillirtes Wasser bringt und dieselbe verschlossen einige Zeit, bis zu mehren Stunden stehen lässt, so besitzt dieses Wasser jene sonderbare die Zersetzung des Jodkaliums hemmende Wirksamkeit. Dasselbe besitzt diese nicht in so hohem Grade, wie jene sog. phosphatische Säure, aber in geringerem Grade wirkt sie ebenso, wie die oben benutzte Flüssigkeit bei den drei verschiedenen Arten, die Zersetzung des Jodkaliums zu veranlassen. In der ersten Zeit nach dem Ausspülen der phosphatischen Säure aus dem Ballon pflegen noch die Antozonnebel darin zu sein. Die Gegenwart dieser ist vollkommen gleichgültig dafür, dass das Wasser die in Rede stehende Wirksamkeit annehme: man kann abwarten, bis die Nebel verschwunden sind, den Ballon von Neuem ausspülen, wenn nur noch Ozon darin bleibt, so erlangt das in den Ballon gebrachte destillirte Wasser im Laufe einiger Zeit jene Wirksamkeit, um so stärker, je reicher die Luft an Ozon ist. Das durch Elektrisiren atmosphärischen Sauerstoffs dargestellte Ozon wirkt ebenso auf das Wasser.

Man muss bei Anstellung dieser Versuche nur Sorge tragen, nicht zu viel Säure zuzusetzen, denn dann wird die oxydirende Wirkung der Jodsäure, der salpetrigen Säure so kräftig ausgelöst, dass die hemmende Wirkung jenes Wassers nicht oder nicht deutlich hervortritt.

Diese Wirkung macht sich nun aber ferner nicht nur dann geltend, wenn die Oxydation des Jodkaliums unter genannten Umständen im Begriff ist einzutreten, sondern sie macht sich als eine reducirende Wirkung sogar dann noch geltend, wenn die Zersetzung schon stattgefunden hat. Hat man durch Ansäuren sich wenig Jodsäure oder wenig salpetrigsaures Salz mit Jodkalium zersetzen lassen, so dass wenig Jod ausgeschieden ist, so verschwindet dieses freie Jod wieder zum Theil oder nach Umständen auch völlig, wenn man die Flüssigkeit mit jenem Wasser gehörig schüttelt, während dies nicht geschieht, wenn man eine andere Portion daneben mit reinem Wasser schüttelt. Dieser Versuch gelingt aber nicht so leicht, wie der vorhergehende, die nachträglich reducirende Wirkung tritt nicht so stark ein ceteris paribus, als die entsprechende hemmende Wirkung. Da die phosphatische Säure diese in Rede stehende hemmende Wirkung in viel höherm Masse besitzt, als das nur mit der Ozon-haltigen Luft nachträglich in Berührung gewesene Wasser, so ist es am besten, die Versuche zuerst mit der mittelst Barytwasser und darauf mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Ammoniak ausgefällten phosphatischen Säure anzustellen und zwar stets neben entsprechenden Vergleichsversuchen, die sich nur dadurch von den Hauptversuchen unterscheiden, dass reines destillirtes Wasser statt des der Wirkung des Ozons ausgesetzt gewesenen Wassers in die Mischungen eingeht.

Ich will der Kürze halber Flüssigkeiten, welche die besprochene die Zersetzung des Jodkaliums hemmende Wirkung besitzen, abgesehen von ihren übrigen Eigenschaften und Bestandtheilen mit dem Ausdruck Ozonwasser bezeichnen. In der That gehört nach meinen Versuchen zur Bildung solchen Wassers nur reines Wasser und hinreichende Mengen von Ozon. Bei alle den Versuchen, in welchen

ein durch Elektrisiren ozonisirter Luft- oder Sauerstoffstrom durch Wasser längere Zeit geleitet wurde, besass das Wasser die hemmende Wirkung, hatte es neben anderen Eigenschaften die des Ozonwassers in höherem oder geringerem Grade.

Was das Ozonwasser ist, d. h. was für eine, um es kurz zu sagen, reducirende Substanz dasselbe enthält, weiss ich nicht. Wenn man Ozonwasser auf dem Wasserbade eindampft, so verliert es nach und nach die in Rede stehende Eigenschaft, ebenso bei längerem Stehen an der Luft. Ich muss vorläufig annehmen, dass das Ozon in entgegengesetzter Weise auf das Wasser wirkt, wie das Antozon: das Antozon verleihet dem Wasser eine unter gewissen Bedingungen oxydirende Eigenschaft, das Ozon dagegen eine unter denselben Bedingungen reducirende Eigenschaft; in höherer Temperatur wird Beides zerstört. Das Ozon wirkt aber auf das Wasser viel schwächer, als das Antozon.

Die reducirende Eigenschaft des sog. Ozonwassers macht sich nun auch geltend gegenüber dem Wasserstoffsuperoxyd. Wenn man die sog. phosphatische Säure in oben genannter Weise ausgefällt hat, so enthält die neutrale Flüssigkeit ausser etwas Nitrat Wasserstoffsuperoxyd und dessen Gegensatz Ozonwasser. Diese beiden hemmen sich in ihrer Wirksamkeit gegenseitig; aber die oxydirende Eigenschaft, die die Flüssigkeit dem Wasserstoffsuperoxyd verdankt, prävalirt vor der entgegengesetzten. Hier müssen zunächst folgende Versuche berücksichtigt werden. Versetzt man zwei gleiche Proben verdünnter Jodkaliumlösung mit gleich viel von einer reinen verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung (aus Bariumsuperoxyd bereitet), und fügt man dann zu der einen eine nicht zu kleine Menge von möglichst stark wirksamem reinem Ozonwasser (in oben genannter Weise erhalten), zu der andern Probe ebensoviel reines Wasser, so bemerkt man bei Zusatz von sehr wenig Säure in der nur reines Wasser enthaltenden Probe sofort Jodausscheidung, also Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds; in der andern Probe tritt diese Zersetzung entweder später und schwächer, auch wohl gar nicht ein, je nach dem Mengenverhältniss.

Wendet man statt Säure verdünnte Eisenvitriollösung zur Einleitung der Zersetzung an, so bemerkt man, dass die auf diese Weise einzuleitende Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zwar auch gehemmt oder geschwächt werden kann durch das Ozonwasser, aber bei weitem nicht so leicht, d. h. unter sonst gleichen Umständen nicht so sehr verzögert oder geschwächt wird, als die entsprechende Zersetzung mit Hülfe von Säure. Es gehört mehr oder wirksameres Ozonwasser dazu, um in einer gegebenen Mischung von Jodkalium- und Wasserstoffsuperoxydlösung die Zersetzung mit Hülfe von Eisenvitriol merklich oder völlig zu hemmen, als die Zersetzung mit Hülfe von Säure. Dies enthält keinen Widerspruch, denn oben wurde erörtert, dass in einer Mischung von Jodkaliumlösung und Wasserstoffsuperoxyd die Säure in ganz anderer Weise als Auslösung für die Zersetzung wirkt, als der Eisenvitriol: erstere greift beim Jodkalium an, letzterer beim Wasserstoffsuperoxyd. Hemmend aber wirkt das Ozonwasser unter allen Umständen auch auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkalium, und bei hinreichender Menge von jenem kann die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd ganz verdeckt werden für diese Reaction. Um obige Versuche möglichst genau vergleichbar zu machen, thut man gut, der Jodkaliumlösung zuvor im einen Falle die Säure, im andern Falle den Eisenvitriol zuzusetzen und dann gleiche Mengen dieses Reagens zu nehmen. Man könnte vermuthen, das Wasserstoffsuperoxyd würde vielleicht zerstört, gliche sich aus mit dem Ozonwasser: dem ist aber nicht so, wie sogleich gezeigt werden soll.

Die in bekannter Weise ausgefällte phosphatische Säure giebt, wie schon Schönbein fand und wie oben mehrfach erwähnt, mit Jodkalium und Eisenvitriol vortrefflich die Reaction des Wasserstoffsuperoxyds; nun findet sich, dass die Flüssigkeit ausserdem Ozonwasser enthält, denn sie hemmt die Zersetzung des angesäuerten Jodkaliums mit Jodsäure, mit salpetrigsaurem Ammoniak. Wie kommt es nun, dass trotz dieses, sogar ansehnlichen Gehalts an der Substanz, die hemmend wirkt, dennoch das Wasserstoffsuperoxyd mit Hülfe der Reaction in derselben Flüssigkeit nachgewiesen werden

kann, welche doch durch diese hemmend wirkende Substanz gleichfalls verhindert werden kann in anderen Versuchen, wenn man reine Wasserstoffsuperoxydlösung und reines Ozonwasser absichtlich vermischt. Der Grund kann nur der sein, dass in der phosphatischen Säure eine so grosse Menge von Wasserstoffsuperoxyd enthalten ist, dass trotz der Gegenwart der hemmenden Wirkung die Zersetzung mit Jodkalium eintreten kann: dann aber, so muss unmittelbar weiter geschlossen werden, tritt in dieser Reaction nicht sämmtliches vorhandene Wasserstoffsuperoxyd in Wirkung, sondern eben nur jener Ueberschuss über die Menge, deren Zersetzung mit Jodkalium und Eisenvitriol durch die vorhandene Menge Ozonwasser gehindert wird. Dies bestätigt sich nun in der That, und zwar in folgender Weise.

Verschafft man sich eine reine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, und giebt man derselben die Concentration, dass sie mit Jodkalium und Eisenvitriol bei völliger Zersetzung eben so viel Jod ausscheidet, wie unter vollkommen gleichen Verhältnissen die in bekannter Weise ausgefällte phosphatische Säure ausscheidet, so dass also in den beiden Versuchen gleich viel Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, und zwar sämmtliches, welches unter diesen Umständen zersetzt werden kann, und prüft man darauf die beiden scheinbar gleich viel Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Flüssigkeiten, von denen zu jenem Versuch gebraucht wurde, auf andere Weise auf ihren Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, nämlich durch Zusatz von Mangansuperoxyd und etwas Säure, um die Sauerstoffentwicklung zu bewirken, so zeigt sich, dass die phosphatische Säure bedeutend mehr Wasserstoffsuperoxyd in der That enthielt, als die reine Lösung, die mit jener verglichen wurde, dass also bei der Reaction mit Jodkalium und Eisenvitriol ein ansehnlicher Theil des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds nicht zur Geltung kam, und dies eben ist die Wirkung des sogenannten Ozonwassers. Man kann, wie gesagt, Wasserstoffsuperoxyd und Ozonwasser in solchem Verhältniss mischen, dass die oxydirende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Jodkaliumprobe gar nicht zur Geltung kommt.

Ozonwasser also und Antozonwasser, wie ich die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd des Gegensatzes halber einmal nennen will, können neben einander existiren, aber unter gewissen Umständen wirkt das Ozonwasser reducirend dem Antozonwasser, wo dies oxydirend wirken soll, entgegen.

Da nun, wie bekannt, das Wasserstoffsuperoxyd sich zersetzt mit solchen Superoxyden, welche zu der Gruppe der Ozonide gehören, wie mit Bleisuperoxyd, indem sich das Antozon des Wasserstoffsuperoxyds mit dem Ozon des Bleisuperoxyds zu neutralem Sauerstoff ausgleicht, so kam ich auf die Vermuthung, dass das dem Wasserstoffsuperoxyd zwar in gewisser Weise sich entgegengesetzt verhaltende, sogenannte Ozonwasser, in welchem aber das Ozon gleichfalls an Wasser gebunden zu sein schien, sich vielleicht mit einem andern Antozonid gleichfalls unter Sauerstoffentwicklung zersetzen möchte, mit einem Antozonid, in welchem das Antozon nicht auch an Wasser gebunden ist. Ich schüttelte Ozonwasser mit fein gepulvertem Bariumsuperoxyd: es trat heftige Entwicklung von Sauerstoff ein, ganz ähnlich derjenigen, die beim Schütteln von Wasserstoffsuperoxyd mit Bleisuperoxyd eintritt, und das Filtrat hatte die Eigenschaft des Ozonwassers vollkommen verloren. Schüttelt man eine Portion jener so oft genannten vorher ausgefällten phosphatischen Säure mit gepulvertem Bariumsuperoxyd, und vergleicht man das Filtrat mit der ursprünglichen Flüssigkeit, so zeigen sich bedeutende Unterschiede. Das Filtrat hemmt nicht mehr die Zersetzung des Jodkaliums durch Jodsäure, durch salpetrige Säure, im Gegentheil, es treten diese Zersetzungen, die mit Säure eingeleitet werden, jetzt so zu sagen verstärkt ein, indem sich nämlich die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds jetzt hinzugesellt, die bis dahin verhindert wurde durch das sog. Ozonwasser; ferner tritt jetzt mit Jodkalium und Eisenvitriol eine ungleich stärkere Wirkung hervor, als vor dem Schütteln mit Bariumsuperoxyd, und jetzt erst zeigt auch diese Reaction, wie gross der Gehalt der phosphatischen Säure an Wasser-

stoffsuperoxyd ist, da vorher immer ein ansehnlicher Theil an dem Eintreten in diese Reaction verhindert wurde.

So wie aber das Ozonwasser die Zersetzung des Jodkaliums durch das Wasserstoffsuperoxyd hindert, so ist nun auch umgekehrt das Wasserstoffsuperoxyd Schuld, dass das in der Flüssigkeit vorhandene Ozonwasser nicht so stark hemmend, reducirend bei der Reaction zwischen Jodkalium und Jodsäure oder salpetriger Säure wirken kann, wie es thun würde, wenn sich nicht die oxydirende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds zu der der Jodsäure oder der salpetrigen Säure hinzugesellte. Schüttelt man jene Flüssigkeit, statt mit Bariumsuperoxyd, mit Bleisuperoxyd, so wird das darin enthaltene Wasserstoffsuperoxyd zerstört, und nun zeigt ein Vergleich des Filtrats mit der ursprünglichen Flüssigkeit, dass nach Wegnahme des Wasserstoffsuperoxyds in der That eine noch viel stärkere hemmende, reducirende Wirkung bei den Reactionen mit Jodsäure, mit salpetriger Säure ausgeübt wird. Die ursprüngliche Flüssigkeit also hat zugleich oxydirende Eigenschaft für Jodkalium durch Wasserstoffsuperoxyd und reducirende Eigenschaft für dasselbe durch das Ozonwasser; letztere steht zurück, daher sich eine mässige oxydirende Wirkung geltend macht. Mit Bariumsuperoxyd geschüttelt, bleibt die oxydirende Eigenschaft allein übrig, und tritt also verstärkt hervor, mit Bleisuperoxyd geschüttelt bleibt die reducirende Eigenschaft allein übrig und tritt gleichfalls verstärkt hervor. In beiden Fällen entwickelt sich gewöhnlicher Sauerstoff, entstanden aus der Ausgleichung von Ozon und Antozon. Wasserstoffsuperoxyd ist ein Antozonid, das, was ich Ozonwasser nannte, scheint ein Ozonid zu sein; beide scheinen auf einander nicht zerstörend zu wirken, wie sonst Ozonid und Antozonid: ist dem so, so scheint der Grund der Ausnahme die Gleichartigkeit des Körpers zu sein, an welchen einerseits das Ozon, anderseits das Antozon gebunden ist, welcher in beiden Fällen Wasser ist. Es kann natürlich vorläufig nur eine Vermuthung sein, wenn ich meine, es möchte das, was ich Ozonwasser nannte, $HO + \ominus$ sein, während Wasserstoffsuperoxyd $HO + \oplus$ ist. Ersteres

bildet sich jedenfalls weit schwerer und tritt deshalb überall in geringerer Menge auf, als Wasserstoffsuperoxyd; beide werden in höherer Temperatur zerstört, ersteres leichter, als Wasserstoffsuperoxyd. — Ob Wasserstoffsuperoxyd so ganz nach dem Schema anderer chemischer Verbindungen zu betrachten ist, steht wohl noch dahin; ähnlich könnte es für das hypothetische HO + Θ sein.

Das sogenannte Ozonwasser wirkt nicht nur hemmend dann, wenn das Wasserstoffsuperoxyd in Begriff ist, das Jodkalium zu oxydiren, sondern ebenso, wie bei der Oxydation durch Jodsäure, salpetrige Säure, wirkt das Ozonwasser auch nachträglich reducirend, wenn die Oxydation des Jodkaliums durch Wasserstoffsuperoxyd stattgefunden hat. Hat man wenig Wasserstoffsuperoxyd sich mit Jodkalium zersetzen lassen, so wird die vom ausgeschiedenen Jod gefärbte Flüssigkeit beim Schütteln mit sog. Ozonwasser wieder entfärbt.

Wie ich schon oben hervorhob, ist die der Kürze halber sogenannte reducirende Wirkung des Ozonwassers nur eine relative, keine unter allen Umständen auftretende, absolute. Zwar habe ich bis jetzt kein Mittel gefunden, das sog. Ozonwasser zu oxydirender Wirkung direct zu veranlassen, analog dem Eisenvitriol, der die Oxydation durch das Wasserstoffsuperoxyd einleitet. Aber es giebt oxydirende Substanzen, die das Jodkalium zersetzen, und die darin keineswegs gehemmt oder beschränkt werden durch das Ozonwasser. Bekanntlich wird Jodkaliumlösung durch Bleisuperoxyd zersetzt, indem der Sauerstoff, der das Bleioxyd zum Superoxyd macht, Ozon, das Jodkalium oxydirt. Diese Oxydation, die also durch ein eigentliches Ozonid erfolgt, wird nun nach meinen Versuchen durch das sog. Ozonwasser nicht verhindert oder gehemmt, es schien mir im Gegentheil in der Probe, in welcher Ozonwasser statt gewöhnlichen Wassers beigemischt war, mehr Jod beim Eintragen der bestimmten Menge Bleisuperoxyds ausgeschieden zu werden, als in der andern Probe mit gewöhnlichem Wasser. Diese Versuche müssen sehr sorgfältig angestellt werden; sie sind deshalb schwierig, weil es sich dabei je um zwei durchaus

gleiche Mengen von Bleisuperoxyd handelt, die nur durch Abwägen hergestellt werden können; sind die Mengen desselben nicht gleich, so kann leicht zufällig das Gegentheil von dem eben Ausgesprochenen aufzutreten scheinen. Da man aber, bei nicht übermässig grossen Proben, überhaupt nur sehr kleine Mengen von Bleisuperoxyd in Anwendung bringen darf, wenn nicht so starke Jodausscheidung erfolgen soll, dass feinere Unterschiede unmerklich werden, so erfordern diese Versuche immer sehr grosse Sorgfalt.

Es scheint also, dass das sog. Ozonwasser sich auch hier einem zur Gruppe der Ozonide gehörigen Superoxyde gegenüber grade entgegengesetzt verhält, wie einem zur Gruppe der Antozonide gehörigen Superoxyde gegenüber, unter Umständen nämlich, wo es sich um die Geltendmachung der oxydirenden Wirkung des Superoxyds handelt. Da nun das Ozonwasser seine reducirende Wirksamkeit auch gegenüber der oxydirenden der Jodsäure und salpetrigen Säure geltend macht, die Jodsäure aber ganz sicher durch Ozon aus dem Jod gebildet wird, nicht durch Antozon, so scheint sich zu ergeben, dass Körper, wie die Jodsäure, obwohl durch Ozon entstanden, doch nicht in dem Sinne Ozonide genannt werden dürfen, wie die Superoxyde schwerer Metalle, wie die des Bleis, des Mangans u. A.: dass das eine Atom Sauerstoff der eigentlichen Superoxyde in einer eigenthümlichen Art der Verbindung oder Adhäsion sich befindet gegenüber den anderen Sauerstoffatomen dieser Verbindungen und gegenüber dem Sauerstoff anderer Sauerstoffverbindungen überhaupt, geht aus dem ganzen Verhalten der Superoxyde ebenfalls hervor. Gegenüber dem freien Ozon äussert das sogenannte Ozonwasser gleichfalls durchaus keine reducirende oder hemmende Wirkung.

Die antagonistische Wirkung des sog. Ozonwassers und des Wasserstoffsuperoxyds zeigt sich nicht allein, wenn Jodkalium als oxydirbares Reagens angewendet wird, sondern z. B. auch bei Anwendung von Guajactinctur. Frischbereitete Guajactinctur wird durch Wasserstoffsuperoxyd bei Zusatz von wenig verdünnter Eisenvitriollösung gebläuet. Nimmt man gleiche Mengen Guajactinctur mit der gleichen

geringen Menge Eisenvitriol vermischt, und verdünnt man die eine mit reinem Wasser, die andere mit gleich viel des sog. Ozonwassers, so erfolgt bei Zusatz der Wasserstoffsuperoxydlösung in der erstern Probe stärkere Bläuung, als in der andern Probe, in welcher dieselbe auch ganz ausbleiben kann, je nach dem angewendeten Mischungsverhältniss.

Weiter reichen meine Erfahrungen über vorstehenden Gegenstand bis jetzt nicht; was darüber mitgetheilt wurde, ist sehr lückenhaft und viele weitere Versuche liegen in grösster Nähe: indessen andere Versuche lagen doch für den Hauptzweck meiner Untersuchungen zunächst noch näher. Bevor ich jedoch diesen Gegenstand verlasse, ist noch eine frühere Beobachtung Schönbein's zu erwähnen, welche mit dem vorstehend Mitgetheilten in Beziehung steht.

Schönbein[1]) fand, dass, wenn in eine mit Ozon-haltiger Luft (es war durch Elektrisiren erzeugtes Ozon) gefüllte grosse Flasche wenig reines Wasser gegossen und dieses längere Zeit darin geschüttelt wurde, das Wasser dann sich im Kreise des Multiplicators negativ gegen reines Wasser verhielt. Dieses Wasser war nun offenbar dasselbe, was ich oben Ozonwasser genannt habe, letzteres entstand in meinen Versuchen so, wie es Schönbein bereitete. Wenn nun dieses Ozonwasser sich negativ, also wie Ozon, verhält, so stimmt dies vollkommen wieder mit dem in chemischer Beziehung stattfindenden Gegensatz zum Wasserstoffsuperoxyd, zum Antozon überein: denn Wasserstoffsuperoxyd verhält sich positiv gegen reines Wasser. Schönbein hob hervor, dass das Wasser vom Ozon immer nur sehr wenig aufnehme, jene voltaische Wirksamkeit immer nur sehr schwach sei. Dies stimmt gleichfalls mit meinen Beobachtungen vollkommen überein. Das Antozon, der positiv-elektrische Sauerstoff hat viel grössere Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, als das negativ-elektrische Ozon. Die Metalle zeigen das umgekehrte Verhalten, wovon unten noch weiter die Rede ist, sie haben ihrerseits viel geringere An-

[1]) Bericht über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. V. 1843. p. 19.

ziehung zum Antozon. Ich habe Schönbein's Beobachtung hinsichtlich des negativen Verhaltens des Ozonwassers bestätigt gefunden und namentlich auch gesehen, dass sich das sogenannte Ozonwasser negativ gegen Wasserstoffsuperoxyd, Antozonwasser verhält.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zum freien Ozon, in chemischer Beziehung, darüber, ob beide sich gegenseitig zerstören, worüber Schönbein einige Angaben gemacht hat, will ich mir noch kein bestimmtes Urtheil erlauben: aus den oben mitgetheilten Thatsachen geht hervor, dass kein zwingender Grund dafür vorliegt, anzunehmen, es verhindere die Gegenwart des Ozons die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Antozon, abgesehen von dem Umstande natürlich, dass Ozon und Antozon feucht sich gegenseitig ausgleichen, wobei also Antozon verschwindet; Ozonwasser und Wasserstoffsuperoxyd können in grosser Menge zugleich entstehen und neben einander bestehen, wenigstens für eine gewisse Zeit: wohl aber kann die Gegenwart des Wasserstoffsuperoxyds bei gewissen Reactionen unter Umständen durch Ozonwasser verdeckt werden. Es scheint dies dem sonst zu beobachtenden Verhalten eines Antozonids gegen ein Ozonid zu widersprechen: es liegt aber, wie schon oben bemerkt, das Besondere in obigem Falle darin, dass es das Wasser ist auf beiden Seiten, mit welchem sowohl das Antozon, als das Ozon verbunden ist: da, wo man die gegenseitige Zersetzung des Ozonids und Antozonids beobachtet, sind das Ozon und das Antozon mit verschiedenen Körpern verbunden.

Der Phosphor erzeugt also in dem ihn umgebenden Sauerstoff Ozon und Antozon, er polarisirt den neutralen Sauerstoff: der Phosphor wirkt also wie ein mit Elektricität geladener Körper, wie elektrische Spannung auf den neutralen Sauerstoff, und sofern der Phosphor den negativelektrischen Sauerstoff anzieht und sich mit diesem verbindet, wirkt er speciell wie ein mit positiver Elektricität geladener Körper, wie positive Spannung. Man schreibt dem Phosphor grosse Affinität zum Sauerstoff zu: der Phosphor muss durch das, was man seine chemische Affinität zum

Sauerstoff nennt, die Polarisation des neutralen Sauerstoffs bewirken. Im Anschluss an die oben entwickelte Ansicht besteht der Vorgang bei der langsamen Verbrennung des Phosphors darin, dass zunächst die beiden ein Molekül neutralen, atmosphärischen Sauerstoffs zusammensetzenden Sauerstoffatome in unmittelbarer Berührung mit dem Phosphor durch diesen elektrisch vertheilt werden, das eine Atom wird mit negativer Elektricität, das andere mit positiver geladen, ersteres angezogen, letzteres abgestossen, so beide von einander getrennt (wobei das Wasser mitwirkt, vergl. unten), und so entsteht zunächst Ozon und Antozon. Mit dem angezogenen Ozon tritt der Phosphor in chemische Verbindung, zu phosphoriger Säure, während das Antozon vom Phosphor abgestossen frei bleibt und mit Wasser theils zu Wasserstoffsuperoxyd, theils zu Nebel in Verbindung tritt. Wie es kommt, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors ein Theil des Ozons der Verbindung mit dem Phosphor sich entziehen kann, mag später erörtert werden.

Ist Elektricität angesammelt, gespannt auf einem Körper, dessen Molekularconstitution den Eintritt von Sauerstoff nicht gestattet, und der ausserdem kein guter Leiter für Elektricität ist, wie z. B. auf dem Glasüberzug eines metallischen Conductors, so erzeugt die elektrische Spannung Ozon und Antozon, und beide bleiben frei, kommen als solche zum Vorschein, so weit der vertheilend, polarisirend wirkende Körper dabei in Frage kommt. Ist ein Metall, wie z. B. Kupfer, welches im natürlichen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwesenheit von Wasser nicht merklich auf den atmosphärischen Sauerstoff wirkt, und sich nicht oxydirt, mit positiver Elektricität geladen, ist ihm künstlich elektrische Spannung und durch diese eine grössere Differenz in der Anziehung zu den beiden Elekricitäten ertheilt, so polarisirt es den neutralen Sauerstoff und verbindet sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit mit dem erzeugten Ozon. Ist z. B. Kupfer die positive Elektrode in dem Kreise einer Säule, so verhält es sich wie der Phosphor im natürlichen Zustande gegenüber dem neutralen

Sauerstoff, welcher in jenem Falle an der positiven Elektrode auftritt (vergl. oben): vermöge der dem Kupfer künstlich verliehenen höhern elektrischen Spannung, vermag es den neutralen Sauerstoff kräftig zu polarisiren, in Folge dessen sich mit dem Ozon zu verbinden, d. h. sich zu oxydiren, was der Phosphor bereits im natürlichen Zustande vermag.

Viele Metalle verhalten sich im natürlichen Zustande schon wie der Phosphor gegenüber dem neutralen Sauerstoff, bei Gegenwart von Wasser. Schönbein hat nachgewiesen, dass, wenn Zink, Kadmium, Blei bei Gegenwart von Wasser sich bei gewöhnlicher Temperatur auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs langsam oxydiren, zugleich Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Diese Metalle wirken also, zwar schwächer, aber doch der Art nach, unter den gleichen Umständen ebenso auf den neutralen Sauerstoff, wie der Phosphor: sie polarisiren den neutralen Sauerstoff merklich, erzeugen Ozon und Antozon und verbinden sich mit dem Ozon, während das Antozon auch hier Wasserstoffsuperoxyd bildet. Diese Metalle wirken dadurch, dass sie die negative Elektricität stärker anziehen, als die positive, vertheilend auf den neutralen Sauerstoff, während das Wasser, welches die positive Elektricität stärker anzieht, dabei unterstützend wirkt: die genannten leicht oxydirbaren Metalle haben im natürlichen Zustande schon hinreichend starke Anziehung zur negativen Elektricität, um unter Mitwirkung des auf die positive Elektricität anziehend wirkenden Wassers dasselbe zu bewirken, was das weniger leicht oxydirbare Kupfer erst zu bewirken vermag, wenn ihm künstlich positive Spannung und damit stärkere Anziehung zur negativen Elektricität, z. B. als positiver Elektrode eines durch Wasser geleiteten Stroms, ertheilt ist, sofern es sich dabei dem elektrolytisch ausgeschiedenen neutralen Sauerstoff gegenüber befindet (vergl. oben).

Die Rolle, welche bei diesen langsamen Oxydationsprocessen an der Luft das Wasser hat, ist von Schönbein bereits erkannt und hervorgehoben worden. Wenn auch vielleicht nicht ausschliesslich, so besteht doch wohl jeden-

falls die Rolle des Wassers hauptsächlich darin, durch seine stärkere Anziehung zur positiven Elektricität, zum Antozon, gegenüber den Metallen, die Polarisation des neutralen Sauerstoffs, das Losreissen des Ozons vom Antozon zu unterstützen.

Die Wirkung, welche z. B. eines jener leicht oxydirbaren Metalle, wie Zink, einerseits, das Wasser anderseits auf den neutralen Sauerstoff der Luft ausüben, ist vergleichbar der Wirkung der positiven und negativen Elektrode einer Säule auf den eingeschalteten Elektrolyten, das Wasser: durch den doppelten Zug, Seitens der positiven und negativen Spannung an den beiden Elektroden, wird der negativ-elektrische Bestandtheil des Wassers, das Ozon, zur positiven, der positive Bestandtheil, der Wasserstoff, zur negativen Elektrode hingezogen und beide von einander getrennt. Im Stromkreise verlieren das negative Ozon und der positive Wasserstoff, indem sie definitiv von einander gerissen werden, ihre Spannungen, denn eben diese elektrischen Spannungen erzeugen die bewegte Elektricität, was man den Strom nennt, in dem betreffenden Theile des Stromkreises, indem sie selbst untergehen. Näher ist dies oben erörtert worden. Da aber, wo in obigem Beispiel Zink einerseits, Wasser anderseits den neutralen Sauerstoff der Luft polarisiren und zerlegen, da gehen beide mit dem Träger der angezogenen Elektricität chemische Verbindung ein, hier tritt der chemische Process an Stelle des elektrischen Stroms auf. Der atmosphärische Sauerstoff ist gewissermassen der Elektrolyt, das Metall die positive, das Wasser die negative Elektrode, der Kreis ist gewissermassen durch Luft geschlossen oder durch die Berührung von Zink und Wasser. Diese Combination heterogener Körper kann so gut wie eine andere nach den Principien der Säule beurtheilt werden: die elektromotorische Kraft E, d. i. die elektrische Differenz zwischen Zink und Wasser, Zink und Sauerstoff, Wasser und Sauerstoff, ist vorhanden, der Widerstand im Kreise, W, ist sehr gross, vermöge des eingeschalteten Sauerstoffs, der hier als Elektrolyt betrachtet wird, S ist daher sehr klein, d. h. der Strom

in dem metallischen Theile des Stromkreises. Gleichwohl fällt das Product SW für den Elektrolyten, Sauerstoff gross aus: die elektromotorische Kraft erzeugt die Bewegung, die Trennung der Elektricitäten in den Molekülen des neutralen Sauerstoffs, und da nun der Sauerstoff nur im Innern des Moleküls Leiter der Elektricität ist, nur im Innern Bewegung der Elektricität stattfindet (vergl. oben), er dagegen sich von Molekül zu Molekül als Nichtleiter verhält, so verwandelt sich oder schafft jene Bewegung sofort wieder Spannung, d. i. die chemische Affinität oder Activität oder die elektrische Spannung des Ozons und Antozons.

Es giebt andere Metalle, wie das Kalium, Natrium, welche der Art nach wie Zink, Kadmium, Blei, nur viel energischer auf den neutralen Sauerstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen wirken: diese verhalten sich noch ähnlicher dem Phosphor, weil sie sich auch mit so grosser Heftigkeit oxydiren. Bei diesen beiden Metallen ist nur noch das Besondere, dass ihre Oxyde mit Antozon sehr leicht Hyperoxyde bilden, so dass, wenn Kalium oder Natrium (bei 60 bis 80°) verbrennen, sogleich das Hyperoxyd entsteht: hier also polarisirt das Metall den neutralen Sauerstoff zuerst, und das zunächst mit Ozon entstehende Oxyd nimmt sofort selbst das Antozon auf. In geringerem Masse ereignet sich dasselbe bei der Oxydation des Wasserstoffs, der gleichfalls mit Ozon Wasserstoffoxyd, Wasser, und dann noch mit Antozon Wasserstoffsuperoxyd bildet, vergl. unten.

Ein anderes Extrem in der Reihe der Metalle bilden die schwer oxydirbaren Platin und Gold; sie wirken auf den neutralen Sauerstoff in ihrem natürlichen Zustande nicht, ihre Anziehung zur negativen Elektricität ist zu gering, wie denn auch zwischen Platin und Wasser nur eine so geringe elektrische Differenz besteht. Wird dem Platin künstlich elektrische Spannung ertheilt, so polarisirt es den Sauerstoff. Aber auch dann führt die Anziehung zwischen dem positiv geladenen Platin und der negativen Elektricität des neutralen Sauerstoffs, d. i. Ozon, noch eben so wenig zur chemischen Verbindung wie dann, wenn das Platin im natürlichen Zustande, der Sauerstoff aber von anderer Seite

polarisirt, in Ozon verwandelt wurde. Das Ozon wird nur auf dem Platin festgehalten, verdichtet, so wie am Gold, was ebenso den Uebergang zur Oxydation, zur chemischen Verbindung bildet, wie das Verdichtetwerden und Adhäriren des Wasserdampfs am Antozon, wie bereits oben bemerkt wurde. So wie es auf die Molekularconstitution des Wassers ankommt, ob das Antozon in chemische Verbindung tritt mit dem Wasser, oder ob es Nebel bildet, so wird es auch von der Molekularconstitution der Metalle abhängen, ob, bei gegebener Polarisation des Sauerstoffs, bei gegebenem Ozon, das Eindringen des Ozons in die Metallmoleküle stattfinden kann oder nicht, wie ja schon die Oberflächenbeschaffenheit der edlen Metalle so wesentlich von Einfluss ist auf die Beziehungen zum Sauerstoff (Platin und Platinmohr u. A.). Darauf wird es auch zum Theil beruhen, dass Wärmezufuhr, sofern dieselbe ausdehnt, den Molekularzusammenhang lockert, die Molekularanordnung ändert, die Beziehungen der Metalle, der oxydirbaren Körper überhaupt, zum Sauerstoff ändert, die Oxydirbarkeit erhöhet, die Möglichkeit des Eintritts des Sauerstoffs in chemische Verbindung mit dem oxydirbaren Körper (mit Ausnahme des in so vieler Beziehung sich entgegengesetzt verhaltenden Wassers) vermehrt. Während gewöhnliches Platin bei niederer Temperatur auf den neutralen Sauerstoff nicht wirkt, polarisirt denselben ein glühender Platindraht, wie denn ein solcher dadurch z. B. die langsame Oxydation des Aethers unterstützt: da das Platin auch unter diesen Umständen sich noch nicht selbst mit dem Sauerstoff verbindet, so können dadurch andere Oxydationsprocesse eingeleitet werden, ebenso wie dadurch, dass man durch elektrisirtes Platin Ozon und Antozon erzeugen lässt: hier ist es die elektrische Spannung im Platin, dort die Wärme, welche dem Platindraht durch bewegte Elektricität, durch den Strom ertheilt werden kann. Davy hat Salpetersäurebildung aus den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft unter dem Einfluss eines glühenden Platindrahts beobachtet.

Bei allen langsamen Oxydationen bei niederer Temperatur auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs muss das

Wasser mitwirken; bei höherer Temperatur ist seine Mitwirkung nicht nöthig: die Wärme steigert, wie die Zuführung von Elektricität, wo sie möglich ist, die Wechselwirkung der Körper mit dem neutralen Sauerstoff: bei niederer Temperatur wirkt das Wasser durch seine Anziehung zur positiven Elektricität, zum Antozon, die schwächere Wechselwirkung zwischen dem andern Körper und dem im neutralen Sauerstoff gewissermassen enthaltenen Ozon unterstützend.

Wenn, wie unten noch weiter erörtert und durch Beispiele nachgewiesen werden wird, jedem Oxydationsprocesse die Polarisation des neutralen Sauerstoffs vorausgeht, derselbe also entweder schon polarisirt dargeboten oder durch den sich oxydirenden Körper selbst polarisirt werden muss, und wenn diese Polarisation auf elektrischer Vertheilung beruhet, so werden die verschiedenen Körper in dem Masse energischer polarisiren und unter gleichen, gewöhnlichen Bedingungen in dem Masse sich leichter oxydiren, wie die Differenz ihrer Anziehung zu den beiden Elektricitäten grösser ist.

Das Verhalten der die Elektricität gut leitenden Körper zu den beiden Elektricitäten ist, zunächst sofern eine Combination heterogener Körper zu einem Stromkreise, zu einem Elektromotor angeordnet ist, durch die Stellung der Körper in der Spannungsreihe ausgedrückt. Zwischen der Stellung der Glieder der Spannungsreihe und ihrem verschiedenen Verhalten zum Sauerstoff findet die innigste Beziehung statt: die Reihe, in welche sich die Körper nach ihrer Beziehung zum Sauerstoff ordnen, ist dieselbe, wie die, in welche sie sich nach ihrem elektromotorischen Verhalten, nach ihrer elektrischen Differenz ordnen, beide Reihen sind ein und dasselbe. Der Sauerstoff als neutraler, gewöhnlicher Sauerstoff bildet nicht das negative Ende der Spannungsreihe, sondern das Ozon, der Sauerstoff, sofern er als Ozon auftreten kann. Alle Glieder der Spannungsreihe haben grössere Anziehung zur negativen Elektricität, als zur positiven, die Differenz ist bei jedem der Glieder eine besondere. Sofern nun der Sauerstoff die beiden Eigenschaften in sich vereinigt, als Gas ein Nichtleiter, ein

Dielectricum zu sein und trotzdem vermöge der oben durch die Vorstellung vom zusammengesetzten, zerlegbaren Molekül des neutralen Sauerstoffs ausgedrückten Beschaffenheit es zuzulassen, dass die beiden Elektricitäten auf isolirte Atome oder einfache Moleküle vertheilt werden können, die, wenn die Vertheilung und Trennung einmal geschehen ist, nun wiederum als Nichtleiter sich gegeneinander verhalten und ihre entgegengesetzten Spannungen beibehalten, kann der Sauerstoff als absolut negativer Körper, wie die negative Elektricität selbst, nämlich als Ozon den Gliedern der Spannungsreihe gegenüber stehen, oder das negative Ende der Spannungsreihe bilden.

Das Ozon, als der mit negativer Elektricität geladene Sauerstoff, hat zur negativen Elektricität keine Anziehung: die übrigen Glieder der Spannungsreihe ordnen sich darnach, wie die Differenz ihrer Anziehung zur negativen und positiven Elektricität grösser ist, so dass an den negativ-elektrischen Sauerstoff, an das Ozon, sich zunächst die Leiter schliessen, bei denen das Prävaliren der Anziehung zur negativen Elektricität am geringsten ist, und das andere Ende der Spannungsreihe bilden die Körper, die die grösste Anziehung zur negativen Elektricität, relativ die geringste zur positiven haben. Hier kann das dem Ozon entgegengesetzte Ende wiederum durch Sauerstoff, nämlich durch das positiv elektrische Antozon gebildet werden.

Ganz allgemein, von der Spannungsreihe zunächst abgesehen, wird ein Körper in dem Masse stärker polarisirend auf den neutralen Sauerstoff wirken, wie die Differenz seiner Anziehung zu den beiden Elektricitäten grösser ist, und in dem Masse leichter wird er sich auch mit Sauerstoff verbinden. Die Körper nun, welche zur Spannungsreihe gehören, besitzen sämmtlich grössere Anziehung zur negativen Elektricität, bei ihnen handelt es sich daher um Anziehung des Ozons, bei ihnen ist Oxydation Anziehung und Verbindung vorzugsweise mit Ozon, und für sie gilt also, dass, je positiver ein Körper ist, desto stärker polarisirend, desto leichter oxydirbar er ist. Für andere oxydirbare Körper, die nicht mit Ozon vorzugsweise oder ausschliesslich sich ver-

binden, würde gelten, dass, je mehr Anziehung zur positiven Elektricität, gegenüber der zur negativen, sie besitzen, desto stärker polarisirend auf den neutralen Sauerstoff sie wirken. Ozon und Antozon sind gewissermassen auch oxydirbar, sofern jedes von beiden sich mit dem andern zu verbinden strebt zu neutralem Sauerstoff.

Nun könnte man erwarten, dass das Ozon und das Antozon, als Extreme der Spannungsreihe oder überhaupt als Extreme der Reihe sämmtlicher oxydirbarer Körper, am stärksten polarisirend auf neutralen Sauerstoff wirken müssten: dies kann aber unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht geschehen, weil Ozon sowohl wie Antozon als Gase in den neutralen Sauerstoff diffundiren, sich gleichmässig zwischen die Moleküle neutralen Sauerstoffs verbreiten und so das eine Ozontheilchen die vertheilende Wirkung des andern wieder aufhebt. Auf andere der elektrischen Vertheilung fähige nicht gasförmige Körper wirkt der elektrisirte Sauerstoff, sobald er mit ihnen in Berührung kommt, so das Ozon auf Platin, Gold, dem es adhärirt, das Antozon auf das Wasser, welches es zu Nebel verdichtet hält, was erst unten weiter erörtert werden kann.

Unter den Körpern der Spannungsreihe, welche vom Ozon am weitesten entfernt stehen, welche die positivsten sind und demnach die grösste Anziehung zum Ozon zeigen müssen, finden sich z. B. Kalium und Natrium, welche sich so leicht oxydiren, nämlich mit Ozon zu Oxyd verbinden; als Oxyde sind sie neue Körper, die ihren besondern, von dem der Metalle weit entfernten Platz haben, sofern sie grosse Neigung, sich mit Antozon zu Hyperoxyden zu verbinden, besitzen.

Es folgen dann, nach einer Anzahl sich jenen ähnlich verhaltender, z. B. Zink, Eisen, Blei, die gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur und bei Gegenwart von Wasser, welches das Antozon anzieht, den neutralen Sauerstoff polarisiren und sich zunächst mit dem Ozon oxydiren. Dagegen stehen näher dem Ozon selbst, d. h. als stärker elektronegative Metalle, die geringere Anziehung zur negativen Elektricität, als jene haben, Platin, Gold, Kohle, die unter

gewöhnlichen Verhältnissen nicht polarisirend auf den atmosphärischen neutralen Sauerstoff wirken und sich nicht oxydiren: bei ihnen ist die Differenz in der Anziehung zur positiven und negativen Elektricität zu gering. Am negativen Ende der Spannungsreihe stehen auch die metallischen Superoxyde, die Ozonide, die keine Neigung mehr haben, noch ferner Ozon aufzunehmen, wohl aber grosse Anziehung zur positiven Elektricität, zum positiven Antozon haben, welches aber bei der Wechselwirkung nicht seinerseits in die Verbindung eingeht, sondern das Antozon aus der Verbindung herauszieht und sich mit demselben ausgleicht, d. h. zu neutralem Sauerstoff verbindet. Dass die Reihenfolge der Körper der Spannungsreihe sich dem Antozon gegenüber umgekehrt gestaltet, wie dem Ozon gegenüber, zeigt sich ausserdem z. B. daran, dass das Platin eine grössere Anziehung zum Antozon besitzt, als die leichter (durch Ozon) oxydirbaren Metalle: das Platin bewirkt leichter die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, als z. B. Zink, worauf ich zurückkomme.

Wenn ein Metall, wie z. B. Zink, bei Gegenwart und unter Mithülfe von Wasser den neutralen Sauerstoff polarisirt, sich mit dem erzeugten Ozon verbindet, während das Wasser sich mit dem Antozon verbindet, so haben wir dasselbe Fundamentalphänomen vor uns, wie in dem Falle, wo Zink in Berührung mit Wasser negative elektrische Spannung annimmt, das Wasser positive. In beiden Fällen ist die Ursache der Erscheinung, dort der Oxydation, hier der Erzeugung elektrischer Spannung auf dem Zink, die Differenz in der Anziehung zu den beiden Elektricitäten, die bei jedem Körper einen besondern Werth mit diesem oder jenem Vorzeichen hat. In dem einen Falle bewirkt die elektrische Differenz Polarisation des neutralen Sauerstoffs, Trennung des negativ und positiv elektrischen Sauerstoffs, also Erzeugung chemischer Affinität, der der chemische Process folgt; in dem andern Falle bewirkt die elektrische Differenz Verschwinden der vorhandenen chemischen Affinität (zwischen den Elementen des Wassers), Auflösung der vorhandenen chemischen Verbindung und, sofern Spannung ver-

schwindet, Bewegung, elektrischen Strom, sobald und insoweit diese Bewegung keinen Widerstand findet; wo sie, zuerst entstanden, ihrerseits wieder untergeht, entsteht wieder Spannung, chemische Affinität des elektrolytischen Sauerstoffs. (Vergl. das Nähere hierüber oben.) Auf der andern Seite nun ist es wiederum dasselbe Fundamentalphänomen, wenn hier Zink bei Gegenwart von Wasser sich langsam oxydirt, dort der Phosphor unter den gleichen Umständen langsam verbrennt. Beide erzeugen im Verein mit dem Wasser Ozon und Antozon, beide verbinden sich mit dem Ozon, das Wasser mit dem Antozon: dass da, wo Phosphor langsam verbrennt, sowohl Ozon und Antozon zum Theil frei zum Vorschein kommen, ist, durch ganz specielle Verhältnisse bedingt, hier zunächst gleichgültig.

Was man beim Phosphor seine chemische Affinität zum Sauerstoff nennt, ist dasselbe, was das Zink in geringerem Masse äussert, wenn es feucht an der Luft sich langsam oxydirt: diesem aber liegt dieselbe Ursache zum Grunde, welche bewirkt, dass das in Wasser getauchte Zink negative Elektricität zeigt: die chemische Affinität des Phosphors zum Sauerstoff ist Differenz in der Anziehung zur positiven und negativen Elektricität, die chemische Affinität ist gross, weil die elektrische Anziehungsdifferenz gross ist, weil die Anziehung zur negativen Elektricität bedeutend überwiegt.

Wenn der Phosphor durch ein starkes Ueberwiegen der Anziehung zur negativen Elektricität auf das Molekül des neutralen Sauerstoffs polarisirend wirkt, so muss er auch polarisirend, vertheilend auf die Elektricitäten anderer Körper wirken. Dies ist in der That der Fall und ist auch schon lange bekannt. Schönbein hat nämlich entdeckt, dass, wenn eine Platin- oder Goldplatte in Phosphordampf eingetaucht wird, oder wenn über eine solche Platte mit einem Stück Phosphor hingestrichen wird, dieselbe sich in Berührung mit Wasser positiv verhält gegen eine reine Gold- oder Platinplatte. Ich habe diese Beobachtung vollkommen bestätigt gefunden. Wenn Phosphor in eine Flasche mit feuchter Luft gebracht wird, so vergeht einige Zeit, bis dass freies Ozon darin erscheint. Im Anfang riecht man kein

Ozon, sondern man nimmt ganz rein den knoblauchähnlichen Geruch wahr: was diesen betrifft, so kann ich an diesem Ort darüber nur kurz bemerken, dass derselbe weder vom Phosphordampf als solchem, noch von der fertig gebildeten phosphorigen Säure als solcher herrührt, sondern dass derselbe entsteht, d. h. dass das Geruchsorgan afficirt wird, wenn der in die Nase eingezogene Phosphor zu phosphoriger Säure oxydirt wird. Dieser knoblauchähnliche Geruch zeigt die Gegenwart noch unverbrannten Phosphordampfs an. Nach einiger Zeit ist dieser Geruch in der Flasche nicht mehr wahrzunehmen, dann riecht man Ozon, und erst dann treten Ozonreactionen auf, dann erst wird eine eingesenkte Platinplatte negativ polarisirt. Dass anfänglich mehr Phosphor verdampft, als Ozon sich von dem Phosphorstück erhebt und in der Flasche verbreitet, rührt offenbar daher, dass der Phosphor sich erst während der Oxydation so weit erwärmt, dass ein starker aufsteigender Luftstrom das Ozon von ihm fortführt. So lange nun der Knoblauchgeruch in der Flasche wahrzunehmen ist, wird eine eingesenkte Platinplatte, wie es Schönbein bezeichnete, positiv polarisirt. Es haftet Phosphor auf dem Metall, ebenso, wenn mit einem Phosphorstück darüber gestrichen wird. Diese Phosphorschicht zieht die negative Elektricität an, und indem man die Phosphorschicht als zur Platinplatte gehörig betrachtet, kann man sagen, dass diese Platinplatte eine stärkere Anziehung zu dem Ozon des Wassers hat, als die andere. Bilden die beiden Platten die Enden einer Multiplicatorrolle im Wasser, so entsteht ein Strom, so als ob an Stelle der mit Phosphor bestrichenen Platte ein positiveres Metall der reinen Platinplatte gegenüberstände. Der Strom bewirkt, nach dem gewöhnlichen Ausdruck, Wasserzersetzung, neutraler Sauerstoff wird an der mit Phosphor bestrichenen Platte ausgeschieden, und sofern der zwar in ausserordentlich dünner Schicht nur vorhandene Phosphor ein Nichtleiter der Elektricität ist, herrscht hier so wie grosse elektromotorische Kraft, auch grosser Widerstand, also Spannung, und der elektrolytische neutrale Sauerstoff wird polarisirt, der Phosphor wirkt auf ihn, wie auf den atmosphärischen Sauer-

stoff, und verbindet sich mit dem Ozon: in dem Masse, wie die Spannung des Phosphors durch die des Ozons beschäftigt wird, hört die polarisirende Wirkung auf die Platinplatte auf, d. h. indem der Phosphor zu phosphoriger Säure verbrennt, hört der Strom auf. Es lässt sich also die grosse elektrische Anziehungsdifferenz des Phosphors nach derselben Methode nachweisen, wie die des Ozons und des Antozons.

Es fragt sich wiederum weiter, ob sich die vertheilende Wirkung des Phosphors auch am Elektroskop nachweisen lässt. Hier ist Folgendes zu überlegen. Wenn ein mit Elektricität geladener Körper einem Elektroskop genähert wird, so erwartet man, dass die zwischenliegenden Lufttheilchen, die Moleküle des Dielectricum, von Molekül zu Molekül polarisirt werden, und schliesslich die in Berührung mit dem Elektroskop befindlichen auf dessen Elektricitäten vertheilend wirken. Wird nun ein Stück Phosphor, zunächst feucht angenommen, in atmosphärischer Luft dem Elektroskop genähert, und setzen wir voraus, es ziehe die negative Elektricität bedeutend stärker an, als die positive, so wird es die nächstgelegenen Sauerstoffmoleküle polarisiren, nun aber verbrennt der Phosphor auch sofort, d. h. er trennt unter Beihülfe des Wassers Ozon und Antozon und gleicht seine Spannung mit der des Ozons durch Eingehung chemischer Verbindung aus, während das Antozon sich mit dem Wasser theils zu Nebel, theils zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet. So lange dies geschieht, werden die folgenden, mit dem Phosphor nicht in unmittelbarer Berührung befindlichen Gasmoleküle nicht polarisirt. Jene Oxydation dauert aber so lange fort, bei Gegenwart von Sauerstoff, bis etwa aus Mangel an lösendem Wasser die phosphorige Säure einen Ueberzug auf dem Phosphor bildet: die phosphorige Säure verhält sich nicht wie Phosphor, wahrscheinlich verhält sie sich negativ gegenüber dem Phosphor, so dass nun die Ursache einer weitern Vertheilung, die in der Berührung des Phosphors mit dem neutralen Sauerstoff lag, aufhört: der Fall ist derselbe, wie wenn die Oberfläche einer Elektrode durch Oxydation sich verändert und der Strom schwächer wird. In atmosphärischer Luft ist nun immer so viel Feuchtigkeit,

dass der auch noch sehr abgetrocknete Phosphor stets verbrennt: hier ist es also unvermeidlich, dass stets der chemische Process an Stelle weiter fortgepflanzter elektrischer Vertheilung, d. i. an Stelle elektrischer Bewegung tritt. Will man ein Stück Phosphor in einen trocknen oder in einen sauerstofffreien und trocknen Raum bringen, um den Phosphor etwa von hier aus vertheilend wirken zu lassen, also unter Umständen, wo der Phosphor nicht verbrennen kann, und wo auch bei Vermeidung der Oxydation Feuchtigkeit nicht die vertheilende Wirkung auf andere schlechte Leiter verhindert, so zeigt sich, dass dies nicht ausführbar ist, ohne dass während der Herstellung jener Bedingungen auf diese oder jene Weise der Phosphor Zeit hatte, sich mit einem oxydirten Ueberzuge von phosphoriger Säure zu bedecken: kurz wegen der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher der Phosphor seine Spannung durch Eingehen chemischer Verbindung mit dem Ozon ausgleicht, ist es unausführbar, diese Spannung auf andere Weise, als unter Wasser, welches die phosphorige Säure löst und, bevor es zersetzt ist, doch den Phosphor vor Oxydation schützt, nachzuweisen, das aber ist die oben erörterte Methode, die Spannung im Stromkreise Bewegung erzeugen zu lassen. Die Anwendung jener elektroskopischen Methode scheitert beim Phosphor aus demselben Grunde, aus welchem jener directe Nachweis der elektrischen Spannung des Ozons im Stromkreise scheitern würde, wenn man angewiesen wäre auf leicht oxydirbare Metalle, Zink u. s. w., welche beim Eintauchen in Ozon-haltige Luft nicht polarisirt, wohl aber oxydirt werden. Der Umstand, dass eine auf bestimmte Voraussetzungen sich gründende Methode, elektrische Differenz nachzuweisen, beim Phosphor nicht ausführbar ist, weil jene Voraussetzungen nicht erfüllt sind, kann an sich keinen Grund abgeben, das, was sich mit Hülfe einer andern Methode nachweisen lässt, zu bezweifeln.

Brodie sprach den Satz aus: wenn zwei Atome sich chemisch verbinden sollen, so muss zwischen ihnen eine gewisse chemische Relation stattfinden, die mit dem Ausdruck positiv und negativ bezeichnet werden kann: das eine Atom

muss sich positiv verhalten gegenüber dem andern. Silber z. B. oxydirt sich nicht direct mit gewöhnlichem Sauerstoff; aber wenn Chlorsilber und Kaliumoxyd zur Wechselwirkung gebracht werden, so entsteht Silberoxyd. Der gewöhnliche Sauerstoff und das freie Silberatom besitzen, so ist Brodie's Ansicht, nicht jene chemische Relation, jene Polarität, deshalb verbinden sie sich nicht. In der Verbindung mit Chlor hat dagegen das Silberatom eine gewisse chemische Relation, eine Affinität, wie sich Brodie ausdrückt, erlangt, ebenso der Sauerstoff in Verbindung mit Kalium, und so ist es nun möglich, dass sich Silber und Sauerstoff verbinden, nachdem jene beiden zuvor herzustellenden Verbindungen Chlorsilber und Kali dazu gedient haben, dem Silber und dem Sauerstoff die nothwendige Relation, den Gegensatz zu einander, wie positiv und negativ, zu verleihen. Brodie führt weitere Beispiele aus: vorstehendes genügt hier. Das, was Brodie postulirte als chemische Relation, als Affinität, die die Körper erst erlangen sollen, als Polarität, ist nichts Anderes, als das, was hier als elektrische Spannung, elektrischer Gegensatz, elektrische Differenz bezeichnet wurde. Das Silber im natürlichen Zustande vermag den neutralen Sauerstoff nicht zu polarisiren, es besteht keine Affinität zwischen ihnen, weil das Silber eine zu geringe Differenz in der Anziehung zu den beiden Elektricitäten besitzt. Wird ihm der Sauerstoff polarisirt mit negativer Spannung, als Ozon dargeboten, so ist Affinität vorhanden, Brodie's chemische Relation findet nun statt, das Silber oxydirt sich; dasselbe geschieht, wenn man dem Silber stärkere Anziehung zur negativen Elektricität verleihet, wenn man ihm positive Spannung mittheilt, während es sich gegenüber neutralem Sauerstoff befindet. Es wird wiederum dasselbe erreicht, wenn man das Kaliumoxyd sich mit einem Silbersalz zersetzen lässt; denn das Kalium besitzt im natürlichen Zustande in Berührung mit Sauerstoff so starke elektrische Differenz, dass es unter Mitwirkung des Wassers den neutralen Sauerstoff polarisirt, Ozon erzeugt und sich mit diesem verbindet; wird diese Verbindung getrennt, ohne dass aus den darin vorhandenen Spannungen elektrische

Bewegung entsteht, so ist der Sauerstoff des Kalis ebenso gut im Stande sich mit Silber zu verbinden, wie das auf andere Weise erzeugte Ozon. Das Silber braucht nicht mehr Affinität, nicht mehr Spannung zu haben, als es im freien Zustande hat, und dass es als Chlorsilber mit dem Kali in Wechselwirkung treten muss, hat nur den Grund, dass einerseits das Chlor benutzt wird zur Trennung des Kaliums vom Ozon, und dass anderseits das Silber sich in dem zur vollständigen Oxydation geeigneten fein vertheilten Zustande in demselben Augenblicke ausscheidet, da das Ozon frei wird.

Es ist nicht meine Absicht, hier zu versuchen, wie sich die im Vorstehenden und am Ende des ersten Abschnitts angedeutete elektro-chemische Theorie weiter durchführen lasse, und unnöthig erscheint es, dieselbe mit den früheren elektro-chemischen Theorien von Berzelius u. A. speciell zu vergleichen: in der so einleuchtenden und befriedigenden Grundidee stimmen natürlich alle elektro-chemischen Theorien überein, dass chemische Affinität und elektrische Anziehung, elektrische Anziehungs-Differenz, ein und dasselbe seien. Der Grund des Unzureichenden und zugleich der bedeutende Unterschied in der nächsten Begründung und in der Ausführung der früheren Ansichten von der hier entwickelten lässt sich kurz bezeichnen. Für alle chemischen Theorien, für die ganze allgemeine Chemie ist der Oxydationsprocess der Ausgangspunkt und das Ende, um ihn dreht sich Alles, wie denn auch alle Theorien in der That vom Sauerstoff, vom Verbrennungsprocess ausgegangen sind. Nun fehlte aber, wie die Entdeckungen Schönbein's gelehrt haben, noch sehr Bedeutendes, man kann sagen das Wichtigste zur Kenntniss des Sauerstoffs und des Oxydationsprocesses und somit zur sichern Begründung aller jener Theorien, die auf jenen aufgebaut wurden. So haben denn diese elektro-chemischen Theorien wohl eine Reihe zunächst ferner liegender Thatsachen in befriedigender Weise mit einander zu verknüpfen vermogt, aber sie haben sich an wohlbekannten und verhältnissmässig einfachen Thatsachen nicht durchführen lassen. Jeder Versuch, die chemischen

Processe zu analysiren, die chemischen Erscheinungen auf ihre Ursachen zurückzuführen, wird auch in Zukunft, wie immer bisher, vom Sauerstoff ausgehen, fortan aber wird dieser Sauerstoff, in sofern er als Ozon und als Antozon existiren kann, in sofern er als Ozon und als Antozon chemische Verbindungen eingeht, die Grundlage der allgemeinen Chemie sein: die Wirkungen des Ozons und Antozons als fertige Thatsachen hat man lange gekannt, aber dass es sich dabei auch um ein Werden, um ein Entstehen handelt, dessen Untersuchung zur Kenntniss der Ursachen der Erscheinungen führen kann, das haben erst die Entdeckungen Schönbein's gezeigt.

Indem ich zurückkehre zur Betrachtung der langsamen Verbrennung des Phosphors, so muss zunächst noch erörtert werden, wie es kommt, dass ein Theil des Ozons sich der Vereinigung mit dem Phosphor entzieht und frei auftritt. Schon oben wurde die Ursache angedeutet. Sofern nämlich das, was man die langsame Verbrennung des Phosphors nennt, sich aus zwei Acten zusammensetzt, nämlich zuerst Polarisation des neutralen Sauerstoffs und darauf Anziehung des Ozons, ist im Allgemeinen jedenfalls die Möglichkeit vorhanden, dass für einen Theil des Sauerstoffs nur der erste Act zu Stande kommt, dass nämlich andere Einflüsse dazwischen treten und nach stattgefundener Polarisation die Vereinigung des Phosphors mit dem Ozon hindern: durch die Wärme, welche bei der Verbindung des Phosphors mit dem Ozon frei wird, kann, wie schon Clausius bemerkte, ein Theil des Ozons in die durch jene bedingte aufsteigende Bewegung der Luft hineingezogen und so wieder aus der Anziehungssphäre des Phosphors entfernt werden. Die vom langsam verbrennenden Phosphor aufwärts gerichtete Bewegung ist an den Antozonnebeln vortrefflich zu beobachten, und so wie nach der eben genannten Erklärung erwartet werden muss, dass, bevor zunächst eine gewisse Menge von Phosphoratomen oxydirt sind und Wärme entwickelt haben, noch kein freies Ozon zum Vorschein kommt, so ist es in der That, wie schon Schönbein bemerkt hat: bringt man ein Stück Phosphor in eine Flasche mit wenig

Wasser, welches ihn halb bedeckt, so entsteht sofort Nebel, aber derselbe steigt noch nicht gleich so entschieden in die Höhe, wie später und enthält auch nicht gleich Ozon oder nicht so viel Ozon, wie später, wenn eine gewisse constant erhaltene Temperaturerhöhung in der Umgebung des Phosphors ein fortwährendes Aufsteigen des Nebels in grader Richtung bei ruhiger Luft bedingt.

Dass die langsame Verbrennung des Phosphors als ein Typus, ein Muster für alle Verbrennungsprocesse betrachtet werden müsse, und die grade hier so leicht mögliche Analyse des Vorgangs den Ausgangspunkt für die Analyse anderer Oxydationsprocesse bilden müsse, hat Schönbein frühzeitig und oft wiederholt hervorgehoben, und er hat die Richtigkeit und Bedeutung seines Ausspruchs an einer Reihe von Beispielen bewiesen.

Der der langsamen Verbrennung des Phosphors nächst liegende Vorgang ist offenbar die rasche Verbrennung desselben mit Flamme. Dass dieser Process nur eine Modification der langsamen Oxydation sein kann und im Wesentlichen auf dieselbe Weise zu Stande kommen muss, wie jene, ist wohl nicht mehr zu bezweifeln. Freies Ozon ist nun freilich bei der raschen Verbrennung des Phosphors nicht nachzuweisen, dafür um so mehr Antozon. Es ist bekannt, dass beim Anzünden eines Stücks Phosphor derselbe unter Entwicklung eines dicken weissen Nebels verbrennt. Dieser Nebel enthält Phosphorsäure, aber er ist nicht lauter Phosphorsäure, er ist auch kein heisser, sich verdichtender Wasserdampf, sondern er ist Antozonnebel, derselbe, der bei der langsamen Verbrennung ebenfalls auftritt. Zunächst ist hervorzuheben, dass der beim Anzünden von Phosphor entstehende weisse Nebel um so mächtiger ist, je mehr Wasser in der Nähe ist. Wird der abgetrocknete Phosphor in freier Luft angezündet, so entsteht zwar Nebel, aber um so schwächer, je trockner die Luft ist, in völlig trockner Luft entsteht kein Nebel, so weit nicht die entstehende Phosphorsäure denselben vortäuscht; dass das Antozon im Stande ist, den Wasserdampf aus nur mässig feuchter Luft zusammenzuziehen, ist oben mitgetheilt. Am stärksten tritt

der Nebel auf, wenn man den Phosphor z. B. auf einem auf Wasser schwimmenden Kork unter einer schon feucht gemachten Glasglocke anzündet. Hebt man die mit dem Nebel gefüllte Glocke dann ab und schüttelt sie, verschlossen, mit eingeführtem Wasser, so löst sich natürlich die Phosphorsäure auf, die Nebel aber bleiben unverändert und halten sich in der Glocke ungefähr eben so lange, wie die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretenden Antozonnebel.

Um das Verhalten des beim raschen Verbrennen entstehenden Antozonnebels näher untersuchen zu können, bediente ich mich eines auch bei späteren Versuchen noch in Anwendung kommenden Verfahrens. Dasselbe besteht im Wesentlichen darin, die Verbrennung des Phosphors unter einer gewissermassen als Rauchfang dienenden Glasglocke stattfinden zu lassen, welche mit dem Recipienten der Luftpumpe communicirt, und durch langsames Pumpen einen Luftstrom durch jene Glasglocke zu unterhalten, welcher die Gase von dem verbrennenden Phosphor fortführt. Statt der Luftpumpe würde man natürlich auch einen kräftigen Aspirator anwenden können, doch erwies sich mir bei diesem und einer Anzahl anderer analoger Versuche die Luftpumpe am zweckmässigsten. Zwischen dem eben sogenannten Rauchfang und dem Recipienten lassen sich nun beliebige Vorlagen mit waschenden und absorbirenden Flüssigkeiten einschalten. In Fig. 4 ist eine solcher Einrichtungen beispielsweise abgebildet. Als Rauchfang kann eine tubulirte Glasglocke oder ein Glaskolben, dessen Boden abgesprengt ist, dienen (a). Derselbe steht auf einem Ringe, und auf diesen können ferner engere Ringe gelegt werden, wenn es gilt, die Oeffnung des Rauchfangs zu verkleinern. Mittelst eines Tischchens, welches höher und tiefer gestellt werden kann (b), werden die zu verbrennenden Körper, im vorliegenden Falle zunächst der Phosphor, in die Oeffnung des Rauchfangs gebracht und höher oder tiefer in diesen eingeführt. In die aus Glasröhren bestehende Leitung, welche den Rauchfang mit dem Recipienten (c) verbindet, werden je nach Umständen Vorlagen mit Kalilauge,

Schwefelsäure, Wasser u. s. w. eingefügt, welche leicht gekühlt werden können. Ausserdem ist es zweckmässig, vor dem Recipienten noch einen grossen leeren Glaskolben oder eine derartige Vorlage einzuschalten (die in der Abbildung nicht gezeichnet ist), um aus den anderen Vorlagen etwa mitgerissene Flüssigkeit darin absetzen zu lassen, zur Schonung der Pumpe. Endlich ist vor dem Recipienten noch ein Hahn (dessen dritter in's Freie mündender Schenkel hier zunächst keine Bedeutung hat) angebracht. Derselbe diente, da ich eine gewöhnliche einstieflige Luftpumpe benutzte, dazu, die Communication zwischen dem Rauchfang und dem Recipienten so zu beengen, dass beim Evacuiren die Luft aus dem Rauchfang nicht so schnell einstürzen kann, wie evacuirt wird, so dass nicht bloss beim Aufziehen des Stiefels, sondern auch beim Niedergehen fortwährend ein luftverdünnter Raum im Recipienten ist, und der Luftstrom durch den Rauchfang ohne Unterbrechung fortgeht; ausserdem wird die Schnelligkeit des Luftstroms durch den Hahn regulirt.

Wird ein Stück Phosphor unter dem Rauchfang angezündet, und werden die dicken weissen Nebel durch Vorlagen mit Kalilauge und Wasser gesogen, so bleibt die Phosphorsäure in diesen zurück, die Nebel aber bleiben nicht nur erhalten, sondern sie erscheinen nach ihrem Durchtritt durch Wasser nur noch mächtiger, wenn der Phosphor in trockner Luft verbrannte. Die Nebel füllen die Vorlagen und den Recipienten an, welche vollkommen undurchsichtig werden, und halten sich in diesen dann eine längere Zeit. Indem sie allmählich verschwinden, wird das Wasser des Nebels als Beschlag und Tröpfchen auf der innern Oberfläche der leeren Vorlagen und des Recipienten abgesetzt. Diese beim raschen Verbrennen des Phosphors entstehenden Antozonnebel sind so mächtig, dass es nur bei Anwendung wahrhaft kolossaler Trockenapparate gelingen würde, ihnen das Wasser vollständig sofort zu entziehen. Es wird eben hier in einem kurzen Augenblick sämmtliches Antozon mit einem Male erzeugt, was bei der lang-

samen Verbrennung im Laufe von Stunden vielleicht erst erzeugt wird.

Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd lässt sich, so viel ich sah, bei der raschen Verbrennung des Phosphors nicht bewirken, und das kann bei der hohen Temperatur, die unter diesen Umständen da herrscht, wo das Antozon entsteht, nicht auffallen; denn so wie das Wasserstoffsuperoxyd bei höherer Temperatur nicht besteht, so wird es dabei auch nicht entstehen. Die hohe Temperatur muss überhaupt bewirken, dass das Antozon sofort nach seinem Entstehen an Energie einbüsst, da es aber in so grosser Masse entsteht, und die Fähigkeit Nebel zu bilden sich viel länger erhält, als die, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, so können trotz der obwaltenden hohen Temperatur dennoch jene mächtigen Nebel zu Stande kommen.

Bei der raschen Verbrennung des Phosphors bleibt kein freies Ozon übrig, der Phosphor nimmt dasselbe völlig in Anspruch, und dass hier nicht auch, wie bei der langsamen Verbrennung der aufsteigende warme Luftstrom Ozon fortführt, erklärt sich leicht aus der bei dem hier obwaltenden Temperaturgrade sehr viel heftigern Wirkung des Phosphors. Da kein freies Ozon zum Vorschein kommt, so kann bei rascher Verbrennung des Phosphors auch keine Untersalpetersäure entstehen, zu deren Bildung Ozon und Antozon nothwendig sind. So sind denn die Producte der Einwirkung des Phosphors auf die atmosphärische Luft bei höherer Temperatur viel weniger zahlreich, als die bei der langsamen Verbrennung entstehenden, nämlich nur Phosphorsäure und freies Antozon, welches sofort Wasserdampf zusammenzieht und Nebel bildet. — Der Fall, dass sämmtliches durch den Phosphor gebildete Ozon sich mit demselben verbindet, kann, wie oben schon bemerkt wurde, auch bei der langsamen Verbrennung vorkommen. Leitet man über feuchten Phosphor ein sehr sauerstoffarmes Gasgemenge, so verbrennt der Phosphor noch langsamer, als im Strom der atmosphärischen Luft ohne künstliche Temperaturerhöhung. Da kann es nun kommen, dass, da doch die Verdampfung des Phosphors eben so stark ist, wie in einem

sauerstoffreichen Gasstrom von gleicher Intensität, der Phosphordampf das zuerst vielleicht mitgerissene Ozon sämmtlich in Anspruch nimmt: dann kommt ebenfalls nur Antozon zum Vorschein wie bei der Verbrennung in atmosphärischer Luft bei höherer Temperatur.

Es ist bekannt, dass, wenn Phosphor unter einer z. B. mit Wasser gesperrten Glocke verbrannt wird, das Stickgas nicht ganz rein von Sauerstoff erhalten wird, dass, auch wenn hinreichend Phosphor vorhanden ist, immer Reste von Sauerstoff übrig bleiben. Die hierfür bisher gegebene Erklärung, dass der Phosphor zu brennen aufhöre, wenn der Sauerstoffgehalt der Luft auf ein gewisses Minimum reducirt sei, ist durchaus ungenügend, denn selbst ohne Temperaturerhöhung oxydirt sich der Phosphor noch bei Gegenwart der kleinsten Sauerstoffmengen, wie viel mehr müsste er in der Oxydation fortfahren, wenn durch die vorhergehende heftige Verbrennung die Temperatur des Phosphors und der umgebenden Luft in dem abgeschlossenen Raum erhöhet ist. Die Ursache der in Rede stehenden Erscheinung ist offenbar die, dass der Phosphor sich mit dem Antozon, welches er bei der Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffs zuerst erzeugt, nicht verbinden kann, er verbindet sich nur mit Ozon. Nun darf aber nicht etwa weiter geschlossen werden, dass dann wohl die Hälfte des vorhandenen Sauerstoffs übrig bleiben müsste, was durchaus nicht der Fall ist; vielmehr wird das zuerst entstandene Antozon vermöge der hohen Temperatur rasch abklingen, wieder gewöhnlicher Sauerstoff werden, der von Neuem polarisirt wird, wieder zur Hälfte Ozon werden, welches die Oxydation unterhält, und so wird es fortgehen, bis zuletzt allerdings während der Zeit, dass das nun vorhandene Antozon abklingt und von Neuem polarisationsfähig wird, der Phosphor erlischt, sich abkühlt, so dass dann die rasche Verbrennung unterbrochen ist, und nun ein kleiner Rest von Sauerstoff übrig bleibt, der höchstens ganz langsam noch weiter vermindert werden könnte, wenn langsame Verbrennung eintritt. Jedenfalls aber wird immer ein Rest Sauerstoff übrig bleiben, nämlich immer das Antozon, dessen zugehöriges Ozon den

letzten Moment der Verbrennung unterhielt. Für die Praxis könnten diese zuletzt unendlich kleinen Sauerstoffreste nicht in Betracht kommen, aber absolute Reinheit des Stickstoffs von Sauerstoff kann durch Verbrennen des Phosphors wohl niemals erreicht werden. Es kann behauptet werden, dass absolut reiner Stickstoff aus der atmosphärischen Luft nur dort dargestellt werden kann, wo die Bedingungen der Art sind, dass entweder bei der Absorption des Sauerstoffs keine Polarisation des Sauerstoffs stattfände (was wohl nie der Fall ist), oder dass bei stattfindender Polarisation sowohl das Ozon als das Antozon in Verbindung übergeführt werden. Künftige Untersuchungen müssen ergeben, wie der Vorgang beschaffen ist bei den zur Absorption des Sauerstoffs aus einem Gasgemenge angewendeten Verfahrungsweisen.

In der Vermuthung, dass alle langsamen Verbrennungsprocesse in atmosphärischer Luft nach dem Muster der langsamen Verbrennung des Phosphors erfolgen möchten, und der Oxydation eine „Erregung" des Sauerstoffs vorausgehen möchte, was jetzt als Polarisation des Sauerstoffs bezeichnet werden muss, prüfte Schönbein unter Anderm die bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich unter dem Einfluss des Lichtes stattfindende langsame Oxydation einiger zur Gruppe der Camphene gehöriger Kohlenwasserstoffe, besonders die des Terpentinöls. Bekannt ist, dass Terpentinöl an der Luft stehend Sauerstoff aufnimmt, wobei es saure Reaction annimmt, und unter anderen Oxydationsproducten sich Harz bildet. Gleichzeitig erlangt, wie bekannt, das Terpentinöl die oxydirende Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds, was oben bereits in anderem Interesse erörtert wurde. Gewiss ist, dass in dem in der langsamen Oxydation begriffenen Terpentinöl Antozon enthalten ist. Wo aber dieses aus gewöhnlichem, neutralen Sauerstoff entsteht, da muss auch Ozon entstehen, und nun fragt sich, ob dieses Ozon bei der Oxydation des Oels frei bleibt, und die Elemente des Oels sich nur mit dem Antozon verbinden, oder ob etwa Ozon und Antozon Verbindung mit Elementen des Oels eingehen, so dass in dem an der Luft stehenden Oel, nämlich in dessen

Oxydationsproducten, beide vom Oel erzeugten Sauerstoffzustände enthalten wären. Die letztere Annahme ist von vorn herein die wahrscheinlichere, schon deshalb, weil über dem Oel kein freies Ozon wahrzunehmen ist. Folgende Versuche sind geeignet, hierüber Aufschluss zu geben.

Leitet man durch frisch destillirtes Terpentinöl, welches kein Antozon enthält und harzfrei ist, einen Strom atmosphärischer Luft, so wird es ebenso, wie ruhig an der Luft stehend, nur etwas rascher, oxydirt, es enthält dann Antozon. Leitet man einen Strom elektrisirter Luft hindurch, welche vorher desozonisirt wurde, so verhält sich das Oel nachher grade so, wie wenn nicht elektrisirte Luft durchgeleitet wurde, es ist durchaus nicht stärker oxydirt. Das in jenem elektrisirten und desozonisirten Luftstrom enthaltene Antozon wirkt also nicht auf das Terpentinöl. Leitet man aber Ozon durch das Oel, so wird sehr viel Ozon absorbirt, und das Oel verharzt mit ausserordentlicher Geschwindigkeit, so dass z. B. eine in ein Glasrohr gebrachte Oelschicht, über welche Ozon geleitet wird, im Laufe kurzer Zeit zu einer dicken festen Harzmasse wird, die das Rohr verstopfen kann. Leitet man Ozon in Terpentinöldampf, so entsteht ein dicker Nebel von fein vertheiltem Harz. War das Oel, durch welches der Ozon-haltige Luftstrom geleitet wird, vorher frei von Antozon, so erlangt dasselbe allerdings während des Durchleitens des Luftstroms oxydirende Eigenschaft, aber nicht merklich mehr, als wenn gewöhnliche Luft durchgeleitet wird. Somit ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass, wenn das Terpentinöl mit dem neutralen Sauerstoff in Wechselwirkung tritt, das dabei gebildete Ozon es ist, welches das Oel oxydirt und unter anderen Oxydationsproducten das Harz bildet; wahrscheinlich entsteht bei dieser Oxydation Wasser, mit welchem sich das Antozon zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigt, welches in dem Oel aufgelöst bleibt.

Dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers bei Gegenwart von Wasser Wasserstoffsuperoxyd entsteht, hat Schönbein gleichfalls nachgewiesen, und er glaubt einen Theil des Ozons, welches bei der auch diesem Oxydationsprocesse vorausgehenden Polarisation des neutralen Sauer-

stoffs entstehen muss, in Verbindung mit ölbildendem Gase aufgefunden zu haben.[1]) Dafür, dass die Polarisation des Sauerstoffs vor der Verbrennung des Aethers stattfindet, und der Process sich in ganz analoger Weise gestaltet, wie es so eben für das Terpentinöl angegeben wurde, macht Schönbein die entsprechenden Wahrnehmungen geltend. Wasserhaltiger Aether mit Ozon geschüttelt, zeigt unter Absorption des Ozons die Zeichen der stattgehabten Oxydation, er wird sauer, aber Wasserstoffsuperoxyd tritt nicht auf, weil man die Polarisation des Sauerstoffs nicht da vor sich gehen liess, wo die Oxydation stattfinden soll, sondern bereits gebildetes Ozon allein zuführte. Dagegen nimmt der reine Aether Wasserstoffsuperoxyd auf, ohne dabei oxydirt zu werden. Die Polarisation des Sauerstoffs durch Aether und langsame Oxydation desselben erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluss des Lichtes, schneller unter Mitwirkung erhitzten Platins. Dass auch bei der langsamen Oxydation von Metallen, wie des Zinks, Kadmiums, Bleies, nach Schönbein's Entdeckung Polarisation des Sauerstoffs, Erzeugung von Antozon, resp. Wasserstoffsuperoxyd stattfindet, wurde oben schon bei anderer Gelegenheit erwähnt. Hier ist noch kurz zu erörtern, dass, wie Schönbein hervorhob, das z. B. bei der langsamen Oxydation des Zinks in feuchter Luft gebildete Wasserstoffsuperoxyd, wenn es mit Zink (namentlich wenn amalgamirt) in Berührung bleibt, langsam verschwindet, indem das Metall sich langsam auf Kosten des Wasserstoffsuperoxyds weiter oxydirt. Dies ist also ein Fall, und deren giebt es wohl noch viele, wo der oxydirbare Körper sich sowohl mit dem Ozon, wie mit dem Antozon verbinden kann; die Anziehung zum Ozon ist stärker, die Verbindung mit Ozon erfolgt schneller, energischer, nur langsam wird auch das Antozon angezogen. Das Zink, wie andere in die Spannungsreihe gehörige Körper, zieht beide Elektricitäten an, aber die eine stärker, als die andere. Wo unter dem Einfluss von Zink und

[1]) Ueber die chemische Polarisation des Sauerstoffs. Baseler Verhandl. II. 3. p. 251.

Wasser zunächst der neutrale Sauerstoff polarisirt wird, zieht das Zink das negative Ozon entschieden an, weil das Wasser gleichzeitig das positive Antozon anzieht; wo aber dem Zink so zu sagen keine Wahl bleibt, wo es sich dem Antozon allein gegenüber befindet, da zieht es auch dieses an und zerstört langsam das Wasserstoffsuperoxyd. Die Metalle werden sich in dieser Beziehung nicht gleich verhalten, sondern je nach ihrer Stellung in der Spannungsreihe in verschiedenem Grade anziehend auf das Antozon wirken, und wo sie sich dem Antozon allein gegenüber befinden, zerstörend auf das Wasserstoffsuperoxyd wirken. Am stärksten müssen in dieser Beziehung die Metalle wirken, welche am nächsten dem Ozon in der Spannungsreihe stehen, das sind die edlen Metalle, und es ist bekannt, wie energisch das Wasserstoffsuperoxyd durch Platinmohr zerstört wird, obwohl hier wiederum keine chemische Verbindung zwischen dem Platin und dem Antozon zu Stande kommt, sondern die Anziehung nur zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds führt, so wie die Anziehung des Platins zum Ozon nur zur Adhäsion.

Wie schon beim Phosphor bemerkt wurde, es kann die rasche Verbrennung in der Luft oder im Sauerstoff nicht nach anderen Gesetzen erfolgen, als die langsame Verbrennung. Die letztere, der Analyse leichter zugänglich, liefert die Anhaltspunkte für die Untersuchung der raschen Verbrennung. Nach Allem, was bereits mitgetheilt wurde, ist es genügend, das Auftreten des Antozons, sei es als Wasserstoffsuperoxyd oder als Nebel bei einem Verbrennungsprocess in neutralem Sauerstoff nachzuweisen, um den Beweis zu liefern, dass die Polarisation des Sauerstoffs stattfand, denn wo aus neutralem Sauerstoff Antozon erzeugt wird, da muss auch Ozon erzeugt werden, und lässt sich dieses, wie bei den raschen Verbrennungsprocessen und auch bei manchen einfachen und complicirteren langsamen Oxydationen nicht im freien Zustande nachweisen, so wurde eben sämmtliches Ozon zu der Verbrennung verbraucht.

Einer der einfachsten Verbrennungsprocesse ist wohl der des Wasserstoffs. Schönbein hat diesen Vorgang früher auch schon in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen, doch

bedürfen diese Versuche vielleicht jetzt einer Revision; ich habe dieselben nicht wiederholt, sondern in anderer Weise experimentirt. Bringt man in die nicht zu grosse untere Oeffnung des Rauchfangs in Fig. 4 eine starke Wasserstoffflamme und unterhält man mittelst der Luftpumpe einen kräftigen Luftstrom längs der Flamme vorbei durch gekühlte Vorlagen mit Wasser, so füllen sich die Vorlagen und der Recipient mit weissem Nebel. Derselbe hat die Temperatur des kalten Wassers der Vorlagen; er hält sich in denselben eine Weile und verschwindet allmählich. Bei Anstellung des Versuchs kommt es darauf an, die Luft in der Umgebung der Flamme nicht zu heiss werden zu lassen, daher muss der Luftstrom beim Eintritt in den Rauchfang nahe der Flamme vorbeistreichen, dieselbe nahe umgeben, und der Luftstrom darf ausserdem nicht zu langsam sein. Je mehr man starke Erhitzung in der Umgebung der Flamme zulässt, desto schwächer und vergänglicher ist der in dem Luftstrom fortgeführte Nebel. Gelingt es nicht oder nicht gut, den Nebel in dem Luftstrom darzustellen, so braucht man nur, nachdem der Recipient mit solcher Luft gefüllt ist, die an der Flamme vorbeigestrichen ist, den Hahn (d) so zu drehen, dass der Recipient abgesperrt ist, und den Stiefel ein Mal in die Höhe zu ziehen, so erscheint plötzlich starker Nebel in dem Recipienten. Ich will bemerken, dass die nächste Ursache des Erscheinens dieses Nebels die mit der plötzlichen Luftverdünnung eintretende Abkühlung der Luft ist, behalte mir aber vor, auf diesen Versuch unten zurückzukommen, wo er dann mit dem entsprechenden Versuche in gewöhnlicher feuchter Luft verglichen werden muss. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass auch der unter der Einwirkung des elektrischen Funkens verbrennende Wasserstoff den Sauerstoff zunächst polarisirt; dabei tritt Antozon auf, und schon Priestley hat beobachtet, dass sich das Gefäss, worin die Wasserbildung durch den elektrischen Funken stattfindet, mit einem dicken weissen Nebel anfüllt: derselbe ist nichts Anderes, als Antozonnebel.

So wie das beim Verbrennen des Wasserstoffs erzeugte Antozon als Nebel sichtbar gemacht werden kann, so kann

seine Gegenwart auch aus der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bewiesen werden. Böttger[1]) beobachtete, dass das beim Verbrennen von Wasserstoff entstehende vollkommen neutrale Wasser die Eigenschaft besitzt, die schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung sofort zu zersetzen unter Jodausscheidung, so wie die schwach angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali zu reduciren. Böttger glaubte nach früheren Beobachtungen diese Eigenschaft jenes Wassers nicht auf Wasserstoffsuperoxyd beziehen zu dürfen; Schönbein, anfangs Wasserstoffsuperoxyd vermuthend, prüfte mittelst Jodkalium und Eisenvitriol, jedoch mit negativem Resultat, und meinte daher, jenes Wasser enthalte salpetrigsaures Ammoniak, und Böttger trat dieser Ansicht bei, obwohl die oxydirende, resp. reducirende Eigenschaft jenes Wassers in der Siedhitze nicht zerstört wurde.

Nach meinen Beobachtungen gelingt es nur unter Beobachtung einer gewissen Vorsichtsmassregel, und daher nicht auf's Gradewohl jedes Mal, beim Verbrennen von ganz reinem Wasserstoff Wasser zu erhalten, welches die von Böttger angegebene Eigenschaft besitzt; wenn es aber diese besass, dann trat auch jedes Mal sehr entschieden die Zersetzung mit Jodkalium auf Zusatz von sehr wenig verdünnter Eisenvitriollösung ein, also die characteristische Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd. Schönbein stellte auf Böttger's Veranlassung nach dessen Mittheilung mehr beiläufig einen Versuch an; dass dieser misglückte, kann entweder daran liegen, dass das betreffende Wasser in jenem Falle kein Wasserstoffsuperoxyd enthielt, in welchem Falle aber auch Böttger's Reaction nicht gelingt, oder daran, dass, wie es so leicht möglich ist, etwas zu viel Eisenvitriol zugefügt wurde, sofern die Mengen von Wasserstoffsuperoxyd in jenem Wasser meist nur klein sind. Ich habe durchaus keinen Grund gefunden zur Annahme von salpetrigsaurem Ammoniak in jenem Wasser ausser Wasserstoffsuperoxyd, und dass das Wasserstoffsuperoxyd die angesäuerte Jodkaliumlösung

[1]) Ueber die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak beim Verbrennungsprocess. Journal für praktische Chemie. 1862. Bd. 85. p. 396.

zersetzt, ist oben mehrfach erörtert worden, so wie, dass diese Reaction nicht characteristisch ist, wohl aber die mit reinem Jodkalium und Eisenvitriol. Eine reine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erträgt es, ohne vollständige Zersetzung längere Zeit gekocht zu werden, während salpetrigsaures Ammoniak unter diesen Umständen sehr rasch zersetzt wird.

Die einfachste Art, Wasserstoffsuperoxyd bei der Verbrennung des Wasserstoffs zu erhalten, ist die, einen innen befeuchteten Kolben so über die ursprünglich nicht zu kleine Wasserstoffflamme zu halten, dass die Flamme dabei kleiner wird und der ausströmende Wasserstoff unvollständig, d. h. nicht sämmtlich verbrennt. Hält man einen Becher über eine voll und frei brennende Wasserstoffflamme, so entsteht kein Wasserstoffsuperoxyd oder nur sehr wenig im ersten Moment des Darüberhaltens, wobei kalte Luft in die Umgebung der Flamme gelangt. Das Antozon wird zu heiss und ist dann ebensowenig noch geeignet, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, wie starke Nebel zusammenzuziehen. Führt man den Hals eines Kolbens wiederholt für kurze Zeit so über die Flamme, dass diese darin jedesmal eben vor dem Erlöschen bleibt und der Hals des Kolbens nicht sehr heiss wird, so findet sich, nachdem die Operation einige Male wiederholt wurde, in dem Wasserbeschlag des Kolbens Wasserstoffsuperoxyd. Mehre Male gelang es mir auch bei dem vorher genannten Versuche mit der Luftpumpe in der ersten kleinen Vorlage, in welcher ich das Wasser sich verdichten liess, Wasserstoffsuperoxyd zu gewinnen; doch wird bei diesem Versuche das Antozon meistens schon zu heiss, so dass ich das andere Verfahren mit dem Kolben vorziehe. Ich wiederhole aber, dass es nicht unter allen Umständen und nicht ohne eine gewisse Uebung gelingt, einen grössern Gehalt von Wasserstoffsuperoxyd bei diesem Versuch zu gewinnen.

Die Antozonnebel lassen sich in derselben Weise, wie bei der Wasserstoffflamme, nämlich mit Hülfe eines kräftigen Aspirators oder der in Fig. 4 abgebildeten Einrichtung, bei jeder andern Flamme zum Vorschein bringen. So gelingt

es z. B. sehr leicht, bei einer grossen Weingeistflamme, die unter den Rauchfang gebracht wird; auch bei der (nicht russenden) Leuchtgasflamme, bei welcher man besonders der zu grossen Erhitzung des Antozons vorzubeugen suchen muss. Bei den leuchtenden Flammen ist der Versuch wegen des Russes weniger sauber anzustellen. Von der Weingeistflamme kann in derselben Weise wie von der Wasserstoffflamme Wasserstoffsuperoxyd erhalten werden; auch hier thut man am Besten, einen etwa 1-Litre-Kolben, innen befeuchtet, so über die ursprünglich gut brennende Flamme zu halten, dass der Weingeist nur unvollkommen, mit ganz blauer Flamme, nahe vor dem Erlöschen verbrennt. Das dabei aufgesammelte Wasser reagirt sauer; neutral gemacht, zersetzt es das Jodkalium auf Zusatz von wenig Eisenvitriol. Hier kann diese Zersetzung nicht oder nicht so gut durch Säure eingeleitet werden, wahrscheinlich weil unter diesen Umständen Producte der unvollkommenen Verbrennung des Weingeistes das Antozon des Wasserstoffsuperoxydes für sich in Anspruch nehmen. Bei der Leuchtgasflamme (mit Luftzug) ist die zu starke Erhitzung des Antozons sehr schwer zu vermeiden, weshalb hier die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd am schwersten gelingt. Das Antozon, welches von allen diesen Flammen fortgeführt werden kann, kann nicht aus dem Innern der Flamme stammen, weil daselbst die Temperatur zu hoch ist; das Antozon muss in der Umgebung der Flamme entstehen, daselbst also muss, wie es ja auch nicht anders möglich ist, die Polarisation des Sauerstoffs stattfinden. Der erhitzte verbrennliche Körper, bei dessen Verbrennung die Flamme entsteht, wirkt auf den neutralen Sauerstoff ebenso, wie ein glühender Platindraht, letzterer lässt Ozon und Antozon frei, jener verbindet sich mit dem Ozon, das Antozon mit Wasser, welches zum Theil bei der Verbrennung entsteht. Indem bei der Verbrennung Wärme frei wird, wird unter gewöhnlichen Umständen der grösste Theil oder sämmtliches Antozon wieder zerstört. Auch trotz Einleitung eines sehr starken Luftzuges längs der Flamme vorbei wird ein grosser Theil des Antozons sofort wieder verschwinden, wegen der hohen Temperatur, und wenn die

Flamme in übrigens ruhiger Luft brennt, so dass nur der durch die Flamme selbst erzeugte aufsteigende Luftstrom stattfindet, wird wohl nur eine relativ sehr geringe Menge von Antozon in die Atmosphäre gelangen, die, je stärker die Umgebung erhitzt wird, desto vergänglicher sein wird und nicht im Stande ist, den Wasserdampf der Atmosphäre zu einem merklichen Nebel zusammenzuziehen.

Wenn aber eine Verbrennung, verlangsamt, unter nicht zu grosser Erhitzung erfolgt, steigen grössere Massen von noch wirksamem Antozon auf, welche Nebel bilden können. Einer der bekanntesten Antozonnebel ist der Tabacksrauch. In diesem Nebel sind freilich mancherlei Verbrennungsproducte suspendirt und aufgelöst, um derentwillen man raucht, aber das Wesentliche an dem Rauch ist der Antozonnebel: so wie der vom langsam verbrennenden Phosphor aufsteigende Rauch Antozonnebel mit suspendirten Verbrennungsproducten des Phosphors ist, so ist der Tabacksrauch Antozonnebel mit den suspendirten Verbrennungsproducten, die bei der verzögerten Oxydation des Tabacks entstehen. — Lässt man eine Cigarre durch die Luftpumpe rauchen, so kann man dem Rauch unterweges einen grossen Theil der mitgeführten Verbrennungsproducte durch passende Absorptionsapparate entziehen lassen; der Nebel bleibt aber übrig und wird beim Durchtreten durch Wasser eher noch mächtiger, als zuvor. Der vollkommen kalte Nebel oder Rauch kann in einem Recipienten gesammelt werden, wo er langsam verschwindend sich eine längere Weile erhält; indem er verschwindet, setzt sich das Nebelwasser wie Thau ab. Das Wasser, mit welchem das bei der langsamen Verbrennung des Tabacks entstehende Antozon den starken Nebel bildet, stammt grösstentheils aus dem sehr wasserreichen Taback selbst; doch kann noch mehr Wasserdampf zusammengezogen werden, wie denn der aus dem Munde geblasene Rauch mächtiger ist, als der aus der Cigarre oder Pfeife hervorgeblasene. Dass der Taback, ohne geruchlos zu werden, durch das Nargile geraucht werden kann, beruhet auf der schon mehrfach erwähnten Eigenschaft des Antozonnebels, die suspendirten Oxydations-

producte gleichsam einzuhüllen, aufzulösen und vor der Absorption zu schützen.

So wie der Tabacksrauch beschaffen ist, so ist der dicke Qualm, der beim Verbrennen des Pulvers entsteht, der Rauch, der aus den Kaminen aufsteigt, der Rauch, der von einem langsam verkohlenden Docht sich erhebt, u. s. w. u. s. w. beschaffen. Ueberall ist das Constituens der vom Antozon zu Nebel zusammengezogene Wasserdampf, in welchem Kohle und Verbrennungsproducte suspendirt sind, die zwar mehr oder weniger zu der Mächtigkeit des Rauchs oder Nebels beitragen mögen, die aber niemals für sich allein, ebensowenig wie heisser, durch Abkühlung sich verdichtender Wasserdampf, solchen beim Durchleiten durch kaltes Wasser und andere Lösungsmittel nicht verschwindenden, im Gegentheil meist an Mächtigkeit zunehmenden, in Gefässen oder frei in der Atmosphäre vollkommen abgekühlt als Wolken längere Zeit sich haltenden Nebel bilden.

Wenn bei allen, langsamen und raschen, Verbrennungsprocessen die Polarisation des neutralen Sauerstoffs stattfindet, und nun, wie es in der That der Fall ist, das dabei entstehende Antozon in den bei weitem meisten Fällen dem Wasser überlassen bleibt, so müssen die beiden Verbindungen, welche das Antozon mit Wasser bilden kann, nämlich je nach Umständen Wasserstoffsuperoxyd oder Nebel mit verdichtetem Wasserdampf zu den verbreitetsten Erscheinungen in der Natur gehören. Das Wasserstoffsuperoxyd verlangt günstigere und nicht immer erfüllte Bedingungen zum Entstehen und zum Bestehen, daher dies wohl seltener und nur in kleinen Mengen anzutreffen sein wird. Um so verbreiteter finden sich die vom Antozon mit Wasserdampf gebildeten Nebel in der Natur. Dieses nachzuweisen bildet den Gegenstand des letzten Abschnittes dieser Untersuchungen.

Dritter Abschnitt.

Das Ozon und Antozon in der Atmosphäre.

Wenn der Wasserdampfgehalt einer Luftmasse für ihre Temperatur zu gross wird, so verdichtet sich Wasserdampf, es entsteht der Nebel oder die Wolke: wenn der von siedendem Wasser aufsteigende heisse Wasserdampf sich mit der kältern Luft mischt, so entsteht gleichfalls ein Nebel oder eine Wolke, der sogenannte Schwaden oder Brodem.

Mit den verschiedenen Ausdrücken, welche für den nicht auf der kältern Oberfläche anderer Körper, sondern in der Atmosphäre selbst sich verdichtenden Wasserdampf gebraucht werden — Ausdrücke, welche nur je nach der Höhe über der Erdoberfläche, in welcher die Bedingungen zur Verdichtung sich finden, oder nach der Art und Weise, wie diese Bedingungen hergestellt werden, verschieden sind —, verbinden wir die Vorstellung eines mehr oder weniger Trüben bis Undurchsichtigen, Schwebenden, und bei der Wolke namentlich auch des Geformten, des deutlich Begränzten, in sich Zusammenhängenden.

Wie bereits Halley vermuthet hatte und Kratzenstein aus dem optischen Verhalten bewies, tritt das in atmosphärischer Luft sich verdichtende Wasser stets zunächst als Bläschen, als sogenannte Nebelbläschen oder Dunstbläschen auf, als mehr oder weniger zartwandige Hohlkügelchen von verschiedenem Durchmesser, die durch Dickenzunahme und Zusammenfliessen zu Tröpfchen werden, welche niederfallen. Die Nebelbläschen haben, wie Seifenblasen, im Verhältniss zu ihrer Oberfläche ein geringes Gewicht:

sie senken sich deshalb nur langsam und können durch die Luftströmungen, welche die Bedingungen zu ihrem Entstehen herbeiführen, leicht in aufsteigender Bewegung oder über den Erdboden hin schwebend erhalten werden. Gelangen die Nebelbläschen, indem sie sich langsam senken, in wärmere Luftschichten, so vergehen sie unter Verdampfung des Wassers wieder, während sich oben neue bilden, und so kann die Wolke als ein Fertiges, ruhig Schwebendes erscheinen, während sie in der That, wie von Buch und Dove hervorhoben, ein fortwährend Werdendes und Vergehendes ist, wovon bald das Eine, bald das Andere rascher erfolgt, zuweilen auch Beides gleichen Schritt hält, in welchem Falle die fortwährende Veränderung nur durch den unaufhörlichen Wechsel der Form sich zu erkennen giebt.

So wie Saussure, in einer Wolke stehend, die Nebelbläschen mit Hülfe der Lupe, zum Theil sogar mit freiem Auge erkennen konnte, so lassen sich dieselben auch recht gut, wie Saussure gleichfalls schon beschrieb, in dem von heissem Wasser aufsteigenden Schwaden vor einem dunkeln Hintergrunde erkennen, als einzelne, wohlbegränzte, undurchsichtige, mattweisse Körperchen. Ihre Bewegung darf nicht zu rasch sein, daher es am Besten ist, die Beobachtung vorzunehmen, wenn das Wasser eben zu sieden aufhört: lässt man den heissen Dampf aus dem Halse eines Kolbens treten, so ist der über den Rand der Oeffnung abfliessende Schwaden bei passender Beleuchtung zur Beobachtung geeignet. Es zeigt sich dabei, dass der Schwaden nicht überall von seinem Entstehen an bis zu dem durch Verdampfung bedingten Verschwinden die gleiche Beschaffenheit besitzt. Da, wo der Schwaden im Begriff ist, zu verschwinden, wo die Verdichtung schon weiter vorgeschritten ist, sind die Nebelbläschen grösser und leicht als einzelne weisse Körperchen zu erkennen; je näher der Gegend, wo die Bildung des Schwadens beginnt, je früher also nach dem Beginn des Verdichtungsprocesses, desto kleiner sind die Nebelbläschen, und desto schwerer sind sie als solche einzeln zu unterscheiden. Der Schwaden erscheint für die Beobachtung mit der Lupe zuerst als eine

homogene, weisse Masse, in welcher nach und nach die einzelnen begränzten Körperchen auftreten, die aber auch noch durch einen zarten homogenen Schleier, in welchem sie suspendirt sind, gleichsam zusammengehalten werden. Es lässt sich zwischen dem Zustande des unsichtbaren Wasserdampfes und dem Zustande des aus einzelnen, als solche erkennbaren Bläschen bestehenden Schwadens, ein nicht scharf begränztes in das letztere unmerklich übergehendes Stadium des homogenen Nebels unterscheiden, von welchem man das folgende Stadium als Staubnebel unterscheiden könnte, welche Bezeichnungen zunächst nur von dem Anblick, den der Schwaden bei der Beobachtung mit der Lupe gewährt, entlehnt sind.

Die Unterscheidung jener beiden Stadien während der Verdichtung des heissen Wasserdampfs stimmt überein mit dem, was Forbes auf andere Weise an grösseren Massen sich verdichtenden Wasserdampfs beobachtete. Forbes untersuchte das Verhalten des Sonnenlichtes bei Betrachtung durch die aus dem Sicherheitsventile einer Locomotive aufsteigende sich verdichtende Dampfsäule in verschiedener Höhe: nahe über der Ausflussöffnung liess der Nebel oder die Wolke die rothen und gelben Strahlen durch, es erschien der Schwaden daselbst tief orangeroth; in grösserer Höhe, wo die Verdichtung vollständiger war, erwies sich die Wolke als vollkommen undurchsichtig, wenn sie dick genug war; bei geringerer Dicke war hier der Nebel durchscheinend, aber farblos. Forbes betrachtet die Orangefarbe des Schwadens im durchfallenden Lichte als Character einer besondern Stufe des Verdichtungsprocesses, welche den Uebergang bildet von dem durchsichtigen Wasserdampf zu dem vollständig verdichteten Wasser. Unter Ausdehnung dieses Schlusses auf das Verhalten des in der Atmosphäre unter gewöhnlichen Verhältnissen enthaltenen Wassers begründete Forbes, wie bekannt, eine befriedigende Erklärung der Morgen- und Abendröthe. Die Orangefarbe im durchfallenden Lichte characterisirt das Stadium, welches ich vorhin den homogenen Nebel nannte. Forbes hat sich nicht darüber ausgesprochen, ob er eine von den Nebelbläschen

abweichende Anordnung des Wassers in jenem Uebergangsstadium anzunehmen geneigt ist. Wie es scheint genügt die im Uebrigen sehr wahrscheinliche Annahme, dass die Nebelbläschen bei Beginn des Verdichtungsprocesses sehr klein und sehr zartwandig sind, in diesem Zustande den scheinbar homogenen, für einen Theil des weissen Lichtes durchgängigen Nebel bilden, der unter allmählicher Vergrösserung der Dunstbläschen, die durch Verdickung der Wand der Bläschen zu Stande kommt, in den bei hinreichender Mächtigkeit ganz undurchsichtigen Staubnebel übergeht.

Der passendste Vergleich zu den verschiedenen Zuständen, in welchen das Wasser in der atmosphärischen Luft enthalten sein kann, ist wohl der, von Forbes schon kurz angedeutete, mit den verschiedenen Zuständen, in welcher feste Substanzen in einer Flüssigkeit, z. B. in Wasser enthalten sein können: die vollkommene Lösung, wobei vollkommene Durchsichtigkeit, also Unsichtbarkeit des festen Körpers herrscht, entspricht dem Wasserdampf (abgesehen natürlich davon, dass das Wasser als Dampf nur in einem Raume, nicht aber in einem Gase, als Menstruum, aufgelöst ist): der deutliche, aus einzelnen scharf begränzten, isolirbaren Theilchen bestehende Niederschlag entspricht dem Stadium der einzeln sichtbaren, undurchsichtigen Nebelbläschen, dem sog. Staubnebel, welcher, wenn die Bedingungen zur Wiederverdampfung, wie beim heissen Schwaden, nicht gegeben sind, auf dem Uebergange zur Tropfenbildung begriffen ist. Die Opalescens bezeichnet einen eigenthümlichen Uebergangszustand zwischen vollkommener Lösung und vollkommen unlöslichem Niederschlage; die Substanz, welche der Flüssigkeit die opalisirende Trübung verleihet, ist nicht in Lösung, und doch lassen sich die Theilchen der Substanz nicht isoliren, sie bilden so zu sagen eine homogene Trübung, obwohl das auch hier streng genommen ein Widerspruch ist, und man sich die Substanz im äusserst fein vertheilten Zustande suspendirt denken muss: dieser Zustand entspricht dem Stadium des sog. homogenen Nebels.

Man kann nun wohl fragen, worauf es beruhet, dass, wenn Wasserdampf sich in atmosphärischer Luft verdichtet,

Bläschen gebildet werden, wodurch es bedingt ist, dass nicht sofort Tröpfchen, kleine solide Wassermassen sich ausscheiden. Es hängt offenbar ausserordentlich Vieles und Wichtiges gerade von diesem Umstande ab. Solide Wassertröpfchen würden während und nach ihrer Bildung sofort herabfallen, wie es ja in der That geschieht, sobald aus den Nebelbläschen einer Wolke Tröpfchen werden. Dass es Wolken und Nebel giebt, dass das in der Atmosphäre sich verdichtende Wasser nicht sofort auf die Erde zurückfällt, falls es nicht im Fallen unter Bedingungen käme, unter denen es wieder vollständig Dampfzustand annehmen kann, dass die verdichteten Wassermassen erst weit von dem Orte ihres Entstehens in der Atmosphäre fortgeführt werden können, bevor sie wieder auf die Erdoberfläche zurückfallen, — dieses für den Kreislauf des Wassers auf der Erde so wesentliche Moment, — dass die für die Temperaturverhältnisse so einflussreichen Wechsel zwischen freier und durch Wolken bedeckter Erdoberfläche stattfinden u. s. w., ist offenbar wesentlich bedingt durch die Anordnung des in der Atmosphäre sich verdichtenden Wassers in der Form der Nebel- oder Dunstbläschen. Das Eintreten, die allmähliche Ausbildung und Verwandlung dieses eigenthümlichen Uebergangszustandes bedingt Zeitgewinn zwischen dem Moment, da eine Wassermasse nicht mehr als Gas in der Luft existiren kann, und dem Moment, da sie als solider Niederschlag herabfallen muss, und auf diesen Zeitgewinn kommt Alles an. Der von Forbes herrührende Vergleich des Zustandes der Dunstbläschen mit der Opalescenz passt auch hier einigermassen: so wie ein Körper, der sich als opalisirende Trübung aus einem Menstruum ausscheidet, noch im Stande ist, vollkommen der Bewegung des Menstruums zu folgen, sich noch dem flüssigen Aggregatzustande wesentlich ähnlich verhält, während der Niederschlag, der Schwere folgend, sich von der Flüssigkeit trennt, so verhält sich das Wasser in der Form der noch zartwandigen Nebelbläschen, während des hier allmählichen, nicht scharf abgegränzten Ueberganges in den Zustand des vollkommenen Niederschlages, auch in gewisser Weise ähnlich dem

gasförmigen Zustande, ohne doch an der Spannung der Gase sich zu betheiligen.

Wenn ein fester Körper in einer Flüssigkeit in der Form der opalisirenden Trübung enthalten sein kann, so hängt das immer sowohl von der Beschaffenheit des festen Körpers, als von der Beschaffenheit der Flüssigkeit ab: ein Körper bildet vielleicht in Alkohol-haltiger Flüssigkeit bei Ausscheidung aus der Lösung die Opalescenz, im Wasser dagegen sofort den vollkommenen Niederschlag. Es fragt sich nun, ob das Wasser, wenn es aus dem gasförmigen Zustande in den tropfbar-flüssigen übergeht, unter allen Umständen, sobald der Niederschlag nicht auf der Oberfläche eines festen oder flüssigen Körpers stattfindet, sich in Form von Bläschen verdichtet, ob das Wasser sich in dieser eigenthümlichen Anordnung auf der Oberfläche jedes Gases niederschlägt: es lässt sich offenbar die Verdichtung des Wasserdampfes im Innern eines nur mit Gas, seien es permanente Gase oder z. B. nur Wassergas, gefüllten Raumes bezeichnen als Niederschlag auf der Oberfläche dieser Gastheilchen, so wie der Thau Niederschlag auf der Oberfläche eines festen Körpers ist.

An die Möglichkeit eines die Form des Niederschlages bestimmenden Einflusses von Seiten der Gase, die die atmosphärische Luft bilden, an die Mitwirkung chemischer Momente bei den Zustandsveränderungen des meteorischen Wassers hat man in neuerer Zeit nicht gedacht, man hat im Gegentheil derartige Vermuthungen aus früherer Zeit völlig zurückgewiesen. Eine Mitwirkung chemischer Beziehungen bei den Erscheinungen der Hydrometeore wurde aber nicht sowohl auf Grundlage bestimmter experimenteller Thatsachen geleugnet, als vielmehr deshalb, weil in der neuern Meteorologie mit ihrer vollkommenern Kenntniss von den Luftströmungen und Temperaturverhältnissen kein Bedürfniss nach Herbeiziehung derartiger Wirkungen vorhanden zu sein schien, weil die Erscheinungen sich ohne dieselben genügend zu erklären schienen: der Versuch lehrt, dass man sich getäuscht hat, dass die Bedingungen für den grossen Kreislauf des Wassers durch die Atmosphäre nicht so ein-

fach sind, wie man sie glaubte annehmen zu dürfen, und wiederum ist es der Körper, durch dessen Mitwirkung überhaupt die meisten Processe an der Oberfläche der Erde, sowohl in der organischen, wie in der unorganischen Natur zu Stande kommen, die „Lebensluft“ für die ganze Natur, der Sauerstoff, welcher eine wichtige und wesentliche Rolle auch bei den in Rede stehenden atmosphärischen Erscheinungen spielt.

Wenn man in einen Cylinder oder in eine Glocke von Glas voll atmosphärischer Luft von gewöhnlicher Temperatur, die mit Wasserdampf gesättigt ist, ein nicht zu kleines Stück Eis wirft und damit schüttelt, so entsteht ein Nebel, eine Wolke in der Umgebung des Eises: durch die Berührung mit dem Eis wird die Luft abgekühlt, es geschieht dasselbe, wie wenn eine kalte Luftmasse in eine mit Wasserdampf gesättigte wärmere Luftmasse eindringt, ein Theil des Wassers verdichtet sich und bildet, wie immer, wo diese Bedingungen in atmosphärischer Luft eintreten, die Wolke.

Die plötzliche Abkühlung in der Luft selbst lässt sich auch durch eine rasche Luftverdünnung herstellen. Wenn man die mit Wasserdampf gesättigte Luft in dem nicht zu kleinen Recipienten der Luftpumpe durch ein einmaliges recht rasches Aufziehen des Stiefels um einige Zoll Quecksilberdruck verdünnt, so reicht die damit verbundene plötzliche Abkühlung hin, um eine so ansehnliche Verdichtung von Wasserdampf in der Luft des Recipienten zu bedingen, dass dieselbe, obwohl ziemlich rasch vorübergehend, doch zur Beobachtung recht wohl geeignet ist. Ich stelle unter den 2 Litres haltenden Recipienten eine flache Schale mit wenig Wasser und vielfach gefaltetem Fliesspapier, um eine möglichst grosse feuchte Oberfläche zu haben. War die Luft eine Weile eingeschlossen in dem Recipienten, mit Wasserdampf ganz gesättigt, so sieht man beim einmaligen raschen Aufziehen des Stiefels, besonders bei Betrachtung gegen einen gleichmässig dunkeln Hintergrund, weisse, streifige Wolken entstehen, welche in wogender Bewegung eine für die Beobachtung vollkommen ausreichende kurze Zeit

schwebend sich erhalten und nach und nach vergehen, indem der geringe Wärmeverlust im Innern des Recipienten rasch wieder von der Wand des immerhin kleinen Raumes aus ersetzt wird, und das Wasser der Wolke wieder verdampft. Viel rascher, mit einem Schlage verschwindet die Wolke, wenn man sogleich nach der Evacuation wieder Luft eintreten lässt, auch wenn dieselbe mit Feuchtigkeit gesättigt ist.

Weil es wesentlich darauf ankommt, den Raum im Recipienten zu beobachten in dem Augenblicke der raschen Evacuation, und die Wolke sich nur kurze Zeit erhält, wobei sie nach und nach schwächer wird, so muss man nicht selbst die Evacuation vornehmen und dann beobachten wollen, sondern durch einen Gehülfen den Stiefel rasch heraufziehen lassen, während man selbst durch den Recipienten hindurch gegen einen dunklen Hintergrund blickt. Dies ist besonders bei einigen späteren Versuchen nothwendig, bei denen es sich um schwächere und vergänglichere Wolkenbildung handeln wird.

Cullen in Edinburg und Lambert haben zuerst das plötzliche Fallen des Thermometers in einem Recipienten bei rascher Evacuation beobachtet und näher untersucht. Das Erscheinen eines Nebels in einem Ballon mit zuerst verdichteter feuchter Luft bei rascher Zurückführung auf den gewöhnlichen Druck beobachtete schon Kratzenstein, und der beim raschen Evacuiren unter dem Recipienten der Luftpumpe erscheinende Nebel war in früherer Zeit auch schon oft beobachtet worden. Der Erste, und wie es scheint, auch der Letzte, der diese Nebel zum Gegenstand näherer Untersuchung machte, war H. B. de Saussure.[1])

Saussure musste damals erst gegen Nollet den Beweis führen, dass jene Nebel bei der Verdünnung im Recipienten nur dann erscheinen, wenn Feuchtigkeit zugegen ist. Aber Saussure's genaue und beweisende Versuche wurden nicht in dem Masse beachtet und gewürdigt, dass nicht Nollet's (1740) Irrthum von der Entstehung des

[1]) Essais sur l'hygrométrie. Neufchatel 1783. p. 312.

Wasserdampfs aus der atmosphärischen Luft und damit von der Verwandlung des Wasserdampfs in atmosphärische Luft noch längere Zeit fortwirkte und die Basis zur Erklärung der Wolkenbildung und anderer atmosphärischer Erscheinungen wurde, wie denn de Luc in seinen Idées sur la météorologie (1787) jene auf Nollet's unvollkommene Versuche als Ursprung zurückzuführende und durch gewisse hygrometrische Beobachtungen anscheinend gestützte Ansicht unter heftiger Bekämpfung Saussure's und unter vielfacher Zustimmung durchzuführen suchte.

Saussure erkannte, dass jener Nebel im Recipienten aus Dunstbläschen bestehender verdichteter Wasserdampf ist; er wendete dieselbe Beobachtungsmethode an, mit Hülfe deren Kratzenstein die Bläschennatur der Bestandtheile des Schwadens u. s. w. nachgewiesen hatte, und er sah, wie in dem Augenblick, da sich dieser Niederschlag in der Luft des Recipienten bildet, das Hygrometer einen geringern Feuchtigkeitsgrad, d. h. Wasserdampfgehalt, anzeigt, als vorher, worauf sich aber alsbald, unter Verschwinden des Nebels, der frühere Stand des Hygrometers wieder herstellte. Mit Recht konnte allerdings de Luc gegen Saussure bezüglich der Deutung dieses Versuchs geltend machen, dass Letzterer die Abkühlung der Luft als Ursache der Verdichtung nicht gebührend berücksichtigte, vielmehr befangen war in der irrthümlichen Ansicht über eine Auflösung des Wasserdampfs durch die Bestandtheile der atmosphärischen Luft, welche Auflösung gewissermassen um so weniger concentrirt werden sollte, je verdünnter die Luft. Doch dafür verfiel de Luc in einen noch viel grössern Irrthum (s. unten).

Die in dem Recipienten bei diesem Versuch erscheinende Wolke ist durchaus dasselbe, was die Nebel und Wolken in unserer Atmosphäre sind. Stellt man nun jenen Versuch statt mit atmosphärischer Luft mit verschiedenen reinen Gasen an, so ergiebt sich, dass zwar die Verdichtung von Wasserdampf, wie sich von selbst versteht, immer eintritt, wenn das mit Wasserdampf gesättigte Gas durch die Verdünnung plötzlich abgekühlt wird, dass aber die Wolke, diese besondere, eigenthümliche Anordnung des sich verdichtenden

Wasserdampfs, nur dann entsteht, wenn das Gas Sauerstoff ist oder das Gasgemenge Sauerstoff enthält.

Zu diesen, oft wiederholten Versuchen bediene ich mich eines Recipienten, wie der in Fig. 4 abgebildete, welcher oben in ein mit einem Hahn versehenes Glasrohr ausläuft; dieses wird mit dem das Gas enthaltenden Gasometer oder mit den Gasentwicklungsapparaten in Verbindung gesetzt. Bei geschlossenem Hahn wird der Recipient ausgepumpt, dann mit dem betreffenden Gase ausgefüllt, wieder ausgepumpt und wieder gefüllt und so fort, bis die atmosphärische Luft aus dem Recipienten ganz verdrängt ist. Hat man auf diese Weise den Recipienten mit möglichst reinem, mit Wasserdampf gesättigten Stickstoff gefüllt, so beobachtet man bei Herstellung der plötzlichen Abkühlung, unter vollkommen denjenigen Bedingungen, unter denen in atmosphärischer Luft die Wolke erscheint, keine Spur einer Wolke, nichts Nebeliges, sondern statt dessen mit einem Wort einen feinen Regen. Der sich verdichtende Wasserdampf tritt unmittelbar im Moment der Ausscheidung, ohne Uebergangsstadium, in der Form von sehr feinen, ganz durchsichtigen, und daher nur schwer sichtbaren Tröpfchen auf, welche, ohne zusammenhängende, geformte Massen zu bilden, im ganzen Raume gleichmässig verbreitet als vollkommen fertiger Niederschlag erscheinen, und die man sofort bei ihrem Entstehen wie einen Regen herabfallen sieht.

Ebenso, wie in reinem Stickstoff, verhält sich der sich verdichtende Wasserdampf in reiner Kohlensäure und in reinem Wasserstoff: Nebelbläschen entstehen in diesen Gasen nicht, daher auch keine Wolken, kein Nebel, sondern sofort Regen, der sich von dem Regen, wie er aus den Wolken in unserer Atmosphäre auf die Erde fällt, nur durch bedeutend geringere Grösse der einzelnen Tröpfchen unterscheidet: die Regentropfen sind aber ursprünglich auch nicht grösser, als Nebelbläschen, sie wachsen, während sie herabfallen. Auch im möglichst reinen Wassergas, also im feuchten luftleeren Raume, entstehen bei der Verdichtung von

Wasserdampf keine Nebelbläschen, sondern gleichfalls sofort durchsichtige Tröpfchen (s. unten).

Füllt man dagegen den Recipienten mit reinem, feuchten Sauerstoff, so entsteht bei der raschen Abkühlung, wie in atmosphärischer Luft, eine Wolke, und zwar ist dieselbe, wenn die Bedingungen im Uebrigen die gleichen sind, mächtiger, als die in atmosphärischer Luft entstehende. In Mischungen von Kohlensäure oder Wasserstoff mit Sauerstoff verhält sich das in der Verdichtung begriffene Wasser ebenso, wie in atmosphärischer Luft, es bildet Wolken, und die atmosphärische Luft kann auch, wie sich wohl von selbst versteht, vollständig durch eine künstliche Mischung von reinem Stickstoff und reinem Sauerstoff ersetzt werden.

Zur Bildung der Wolken und Nebel ist also der Sauerstoff nothwendig: der Sauerstoff ist es, welcher mit dem Wasserdampf, der vermöge der Temperaturerniedrigung nicht mehr als Gas, gleichsam aufgelöst in dem Raume, existiren kann, das eigenthümliche Aggregat, welches man Wolke oder Nebel nennt, bildet; nur im Sauerstoff oder auf Sauerstoff schlägt sich der Wasserdampf in der Gestalt der Nebelbläschen nieder, es findet hier in der That eine Beziehung statt zwischen dem Sauerstoff und dem Wasser im Allgemeinen vergleichbar der Beziehung zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper, vermöge deren dieser bei Ausscheidung aus der Lösung mit jener die Opalescenz bildet. Man muss bei Anstellung obiger Versuche Sorge tragen, die Gase möglichst frei von Sauerstoff zu halten, also besonders die ursprünglich im Recipienten enthaltene atmosphärische Luft möglichst vollständig verdrängen, denn schon bei Gegenwart von nur kleinen Mengen von Sauerstoff treten zarte weisse Streifen, leichte Wölkchen bei der Abkühlung auf. Man kann bei der allmählichen Verdrängung der atmosphärischen Luft z. B. durch Stickstoff sehr gut beobachten, wie die beim raschen Aufziehen des Stiefels nach jedesmaliger Wiederanfüllung des Recipienten erscheinenden Nebel immer schwächer werden, je öfter man das Auspumpen und Zulassen von Stickstoff wiederholt hat, bis zuletzt, wenn sämmtlicher Sauerstoff verdrängt ist, der Raum bei der Abkühlung

fast ganz durchsichtig bleibt, und die nur bei günstiger Beleuchtung sichtbaren, durchsichtigen, im Herabfallen begriffenen Tröpfchen allein erscheinen.

Damit in dem mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoffhaltigen Gasgemenge, wie in der atmosphärischen Luft, Wolken bei der Abkühlung erscheinen, genügt schon ein bedeutend geringerer absoluter Gehalt an Sauerstoff, als er dann vorhanden ist, wenn man den Druck der atmosphärischen Luft im Recipienten zum Zweck der Abkühlung um einige Zoll Quecksilber vermindert: man kann den Raum mit dieser Druckverminderung sich mit Wasserdampf sättigen lassen und dann durch weiteres rasches Auspumpen von Neuem Abkühlung bewirken, und es erscheint abermals eine Wolke.

In meinen Versuchen bewirkte ein einmaliges Aufziehen des Stiefels der Luftpumpe, dass der Druck im Recipienten von 28 Zoll auf 20 Zoll sank: dabei entstand in atmosphärischer Luft eine Wolke, und es entspricht der Druck von 20 Zoll einer Höhe von 8240 Par. Fuss über dem Meere. Liess man sich die Luft bei 20 Zoll Druck mit Wasserdampf sättigen, so bewirkte ein einmaliges rasches Aufziehen eine Druckverminderung bis auf 15 Zoll; bei der damit verbundenen Abkühlung entstand wiederum eine Wolke, jedoch weniger mächtig, als zuvor: der Druck von 15 Zoll entspricht einer Höhe von 15300 Par. Fuss über dem Meere. Wurde nach Sättigung des Raumes bei 15 Zoll Druck abermals der Stiefel aufgezogen, so sank der Druck bis auf 13 Zoll, was einer Höhe von 18800 Fuss entspricht, und auch bei dieser Verdünnung des Sauerstoffs erschien das sich verdichtende Wasser noch zum Theil als Nebel; die nächste Evacuation brachte den Druck bis auf 11 Zoll herab, entsprechend einer Höhe von 22880 Fuss, wobei gleichfalls noch ganz entschieden leichte Wolken zu beobachten waren. Die letzten Spuren der Nebelbildung in atmosphärischer Luft wurden dann beobachtet, wenn die bis auf 11 Zoll verdünnte Luft nach vollständiger Sättigung noch durch einen raschen Zug des Stiefels bis auf 8,5 bis 8 Zoll plötzlich verdünnt wurde, was einer Höhe von 27000 Fuss entspricht. Das da-

bei erscheinende Wölkchen war äusserst zart und rasch vorübergehend, und bei weiterer Verdünnung war, so weit die geringe Temperaturerniedrigung Verdichtung von Wasserdampf zur Folge hatte, nichts Nebeliges mehr zu beobachten, man sah das Wasser nur in Form durchsichtiger Tröpfchen, wobei indess natürlich das Auftreten von Nebelbläschen in geringerer Menge, so dass sie keine nebelige Massen bilden konnten, nicht ausgeschlossen ist.

Saussure hat auch schon solche Versuche angestellt, und obwohl er angiebt, bei Beobachtung im dunklen Raume mit einem schmalen Lichtstreifen Nebelbläschen auch bei noch beträchtlicherer Verdünnung entstehen gesehen zu haben, so findet sich doch, was wohl bemerkenswerth ist, a. a. O. p. 326 die Angabe, dass das eigenthümliche optische Verhalten der Nebelbläschen nur bis zu einem Barometerstande von 8 Zoll in brillanter Weise zu beobachten sei, und darüber hinaus die Nebelbläschen bedeutend spärlicher werden: diese Gränze stimmt also genau mit der überein, bis zu welcher ich als solche merkliche Aggregate von Bläschen, Wolken, sah. Saussure beobachtete also schon, dass bei Herstellung einer plötzlichen Abkühlung in dem mit Wasserdampf gesättigten Raum des Recipienten die Nebelbläschen um so spärlicher erscheinen, je verdünnter die Luft ist: Saussure übersah aber, dass die Masse des sich verdichtenden Wasserdampfs deshalb nicht geringer wird; er meinte, so wie weniger Nebelbläschen erschienen, in dem Masse verdichte sich auch weniger Wasser, er übersah die Tröpfchen, die statt der Nebelbläschen auftreten, indem er in dem schon genannten Irrthum befangen war, die atmosphärische Luft löse Wasserdampf auf, und folglich könne sich dann, wenn wegen Luftverdünnung weniger Wasserdampf in Lösung sei, auch nicht mehr so viel verdichten.

Diese Beobachtungen ergeben also, dass der gewöhnliche neutrale Sauerstoff, wie er sich nahe der Erdoberfläche in der atmosphärischen Luft vorfindet, im Stande ist, bestimmend auf die Form des Wasserniederschlages zu wirken, Wolken zu bilden, bis zu einer Dichtigkeit, wie sie sich ungefähr 27000 Fuss hoch über der Erdoberfläche in einer

Luftmasse findet; aber je dichter der Sauerstoff ist, also je tiefer herab in der Atmosphäre, desto mächtigere Wolken würde hiernach der Sauerstoff unter übrigens gleichen Bedingungen bilden können. Mit diesen Wahrnehmungen stimmt das Verhalten der Wolken in unserer Atmosphäre und die meisten Beobachtungen über die Höhe derselben sehr gut überein. Die leichteste und vergänglichste Form der Wolken sind die Federwölkchen, die Cirri, welche nach Kämtz über dem Flachlande eine mittlere Höhe von 20000 Fuss haben; diese Wolkenform ist die höchste, und wenn Kämtz 24000 Fuss als die grösste Höhe, in welcher er dieselben beobachtete, angiebt, so liegt nach den obigen Beobachtungen die Gränze, bis zu welcher selbst mit den so höchst unvollkommenen und schwachen experimentellen Hülfsmitteln und, wie wir sehen werden, unter Entbehrung einer wichtigen Bedingung, noch die Möglichkeit der Wolkenbildung durch gewöhnlichen Sauerstoff beobachtet wurde, noch höher, wie denn auch Beobachtungen über bedeutendere Höhe von Cirri, als 24000 Fuss, vorliegen. In allen geringeren Höhen können, so weit die Dichtigkeit des Sauerstoffs in Betracht kommt, mächtigere Wolken entstehen, und in der That finden sich alle übrigen mächtigeren Wolkengebilde in der Atmosphäre unterhalb der Region der Cirri, und die Höhe von 8240 Fuss, die geringste, welche in den obigen Versuchen durch die Herstellung der Abkühlung nachgeahmt wurde, ist keineswegs die geringste Höhe, in welcher die dickeren Wolken unserer Atmosphäre erscheinen, 5000 Fuss gab Kämtz als mittlere Höhe der Cumuli über dem Flachlande an.

Wenn der sogenannte Schwaden über siedendem Wasser sich nur dadurch von der Wolke unterscheidet, dass es sich bei der Bildung jenes um die Ausgleichung grösserer Temperaturdifferenzen und um die plötzliche Verdichtung relativ sehr grosser Massen von Wasserdampf handelt, so muss man nach den Ergebnissen obiger Versuche schliessen, dass auch diese Wolke, welche man Schwaden nennt, nur bei Gegenwart von Sauerstoff entstehen kann, und dass in einer Sauerstoff-freien Atmosphäre der sich verdichtende heisse Wasser-

dampf sofort in Form von Tröpfchen, etwa so wie der Wasserstaub in der Nähe eines Wasserfalls, auftreten würde. Es ist mir nicht gelungen, ein Verfahren aufzufinden, um dies experimentell nachzuweisen: soll der Sauerstoff aus dem Raume oberhalb des siedenden Wassers ausgeschlossen werden, so muss dieser Raum durch ein Ventil abgesperrt werden; bei den Dimensionen aber, welche man solchen mit reinen Gasen anzufüllenden Räumen geben kann, erwärmt sich der abgesperrte Raum, auch wenn man fortwährend einen Gasstrom durchleitet, immer so weit, dass keine Verdichtung des Wasserdampfs darin zu Stande kommt, und eine Abkühlung der Wand des Raumes führt natürlich sofort zum Niederschlage auf der Wand, welcher jede Beobachtung unmöglich macht. Aus demselben Grunde kann man auch nicht etwa daran denken, Beobachtungen im Recipienten der Luftpumpe an heissem Wasserdampf anstellen zu wollen: da, vorausgesetzt, dass der Beobachter sich nicht etwa selbst in dem Raume befindet, in welchem die Verdichtung von Wasserdampf stattfinden soll, vollkommene Durchsichtigkeit der Glaswand erste Bedingung für die Möglichkeit der Beobachtung ist, so ist man bei allen hieher gehörigen Versuchen gradezu darauf angewiesen und beschränkt, diejenige Temperatur als höchste zum Ausgangspunkt für die Abkühlung zu benutzen, welche in der umgebenden Atmosphäre herrscht. So einfach das Princip der in Rede stehenden Versuche ist, und so leicht es auf den ersten Blick scheinen könnte, dieselben zu variiren, so sind dieselben doch wohl nur speciell in der mitgetheilten Weise ausführbar: glücklicherweise sind grade dabei sämmtliche Bedingungen von der Art, dass die Erscheinungen in der Atmosphäre sich unmittelbar daran schliessen und ein Schluss auf dieselben kaum näher liegend und directer gedacht werden könnte.

Es ist nun an der Zeit, zu der Betrachtung des Antozonnebels zurückzukehren und einige Beobachtungen nachzutragen, die, weil erst hier von besonderm Interesse, früher übergangen werden konnten. Der Nebel, welchen das Antozon mit Wasserdampf, ohne dass eine Temperaturerniedri-

gung einzutreten braucht, bildet, hat in vollem Masse die characteristischen Eigenthümlichkeiten der Wolke. Wenn man das mit Hülfe von Inductionselektricität erzeugte Antozon, nach Wegnahme des Ozons, trocken in einem Kolben sammelt und dann mit Wasser sättigt, so erscheint ein homogener Nebel, wie ich es oben nannte, in welchem mit Hülfe der Lupe keine einzelne, ihn zusammensetzende Theilchen zu unterscheiden sind. Dasselbe zeigt sich, wenn man das Antozon im langsamen Strom durch eine Vorlage mit Wasser leitet, ebenso bei dem Nebel, welches das bei langsamer Verbrennung des Phosphors entstehende Antozon bildet u. s. w. Versetzt man die in einem Gefäss enthaltenen Antozonnebel in Bewegung, so bilden sich wogende, begränzte, kuglige oder gefaltete schleierartige Massen,[1]) und, wie oben schon hervorgehoben wurde, zeigt sich an dem eben entstandenen Antozonnebel, wenn man denselben im Strom durch Vorlagen leitet, in sehr auffallender Weise die Neigung, ganz scharfe Begränzungen, wie die eines im Innern zusammenhaltenden Körpers, anzunehmen. Ueberlässt man den Antozonnebel in einem Glasbehälter sich selbst, so beobachtet man in der anfänglich scheinbar homogenen Masse nach und nach kleine weisse Pünktchen auftreten, der Nebel lässt sich allmählich in einzelne ihn zusammensetzende Theilchen auflösen, es zeigt sich dieselbe Erscheinung, wie bei dem Schwaden, die Nebelbläschen werden, indem sie sich vergrössern, als einzelne Körperchen sichtbar, nur dass bei dem heissen Schwaden diese Veränderung viel rascher erfolgt und abläuft, als bei dem Antozonnebel. Das Erscheinen der einzelnen grösseren Nebelbläschen ist auch bei dem Antozonnebel der Uebergang zu dem allmählichen Verschwinden, indem entweder das Wasser der Bläschen verdampft, oder, nachdem die immer dickwandiger und schwerer werdenden Bläschen sich gesenkt haben, auf der Wand des Be-

[1]) Ich bemerke hier nachträglich, dass ich solche wogende Bewegungen des in einem Glasbehälter eingeschlossenen Antozonnebels sehr schön dann entstehen sah, wenn ich den vollkommen fixirten Behälter nahe dem negativen (nicht abgeleiteten) Conductor einer kräftigen Elektrisirmaschine aufstellte.

hälters sich niederschlägt. Indem der Antozonnebel langsam aus einem homogenen Nebel zu einem Staubnebel wird, verliert er mehr und mehr die Neigung zu scharfer Begränzung, zu Absonderung einzelner wolkiger Massen, er wird diffuser, während er allmählich verschwindet. Die Massen von Nebel, welche man mit dem durch Elektrisiren dargestellten Antozon erhalten kann, sind nicht mächtig genug, um nach der Weise von Forbes damit Versuche über das Verhalten bei durchfallendem Licht anstellen zu können; dagegen habe ich z. B. an dem dicken Qualm, welcher sich beim Eintragen von nicht zu kleinen Mengen gepulverten Bariumsuperoxyds in Schwefelsäure (vergl. oben) plötzlich entwickelt, die orange oder Rauchfarbe bei durchfallendem weissen Licht sehen können.

Ist nun in einem verschlossenen Gefäss ein Antozonnebel unter Niederschlag seines Wassers, wie oben angegeben, im Laufe von 30—45 Minuten bei unveränderter Temperatur nach und nach vollständig verschwunden, so dass auch beim Schütteln mit Wasser kein Nebel mehr entsteht, dann lässt sich noch eine Zeitlang nachher durch plötzliche Abkühlung der Luft wieder ein ansehnlicher Nebel hervorrufen, welcher viel mächtiger ist, als der in gewöhnlicher atmosphärischer Luft, resp. in gewöhnlichem mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoff, bei der gleichen Abkühlung enstehende, welcher oben erörtert wurde. Hat man also den Recipienten der Luftpumpe mit Antozonnebel gefüllt, diesen dann daselbst abklingen lassen, so füllt sich die Glocke wieder von Neuem mit zwar nicht wie ursprünglich mächtigem, aber doch auffallend dichtem Nebel, wenn man rasch evacuirt und dadurch eine plötzliche Abkühlung im Recipienten herstellt. Ebenso lässt sich auf diese Weise Verstärkung eines im Abklingen begriffenen Antozonnebels bewirken. Obwohl der Versuch, das Mittel zur Herstellung der Abkühlung einen Verlust an Antozon aus dem Recipienten mit sich bringt, so lässt sich dennoch der Versuch sogar ein paar Male wiederholen, wenn man nach jedesmaligem Aufziehen des Stiefels wieder atmosphärische Luft mit Wasserdampf gesättigt einlässt: eine verhältnissmässig geringe

Menge von Antozon ist schon im Stande, die bei diesem Versuch stattfindende Wolkenbildung merklich zu verstärken.

Um die Abkühlung ohne Verlust von Antozon herzustellen und den Versuch öfter wiederholen zu können, kann man auch einen mit Antozonnebel gefüllten Kolben mit einem langen Ansatzrohr versehen, und durch dieses den Kolben unter Quecksilber oder Wasser, in welches das Rohr möglichst tief eintaucht, absperren: beim raschen Heben des Rohrs verdünnt man die Luft und bewirkt Abkühlung. Bei diesem Versuch sieht man besonders deutlich, wie die Wolke, welche im Augenblick der Abkühlung entsteht, immer schwächer wird, je längere Zeit schon verflossen ist seit der Erzeugung des Antozons und seit der Zeit, da das Antozon nicht mehr ohne die unterstützende Wirkung der raschen Abkühlung Nebel bildet.

Wenn man die oben mitgetheilten Versuche über Nebelbildung in dem Recipienten bei immer abnehmender Dichte des Sauerstoffs, entsprechend einer fortgehenden Erhebung über die Erdoberfläche, wiederholt mit ursprünglich Antozonhaltiger Luft im Recipienten, so entstehen unter übrigens gleichen Bedingungen mächtigere Nebel, als in dem entsprechenden Versuch mit gewöhnlichem Sauerstoff.

Es ist also dann, wenn ein Antozonnebel bei unveränderter Temperatur allmählich verschwunden ist, wenn das abklingende Antozon das Nebelwasser nach und nach hat fallen lassen, das Antozon oder die Antozoneigenschaft des Sauerstoffs in der That noch nicht völlig verloren gegangen, sie macht sich noch geltend, sobald die plötzliche Abkühlung die Verdichtung des Wasserdampfs unterstützt oder erzwingt, während ursprünglich das Antozon selbst für sich allein vermöge seiner energischen Anziehung zum Wasserdampf die Verdichtung zu bewirken vermag, indem diese Anziehung wie eine Temperaturerniedrigung[1]) wirkt, nur

[1]) Wenn oben die Wirkung des Antozons in einer Luftmasse in Bezug auf das Wasser der Wirkung einer Temperaturerhöhung verglichen wurde, so geschah das, sofern das Antozon vermöge seiner Wasserdampfver-

mit dem wichtigen Unterschiede, dass, so weit die Anziehung Seitens des Antozons Verdichtung bewirkt, sofort neue Wassermengen in den Dampfzustand übergehen können. Der Sauerstoff, in sofern er als Antozon existiren kann, und in soweit eine Sauerstoffmasse Antozon-Eigenschaft besitzt, wirkt, wie oben schon speciell hervorgehoben wurde, an dem einen Orte oder zu einer ersten Zeit austrocknend, an einem andern Orte oder zu einer spätern Zeit, wo das Wasser des Antozonnebels wieder niederfällt, befeuchtend, der Sauerstoff kann also beschleunigend auf eine Bewegung des Wassers auf den Theil des Kreislaufs des Wassers von einem Ort durch die Atmosphäre zu einem andern Orte wirken.

In höherer Temperatur verliert das Antozon oder der Sauerstoff als Antozon seine Anziehung zum Wasserdampf rascher, als in niederer Temperatur, während anderseits auch die Neigung des Wassers, Gaszustand anzunehmen, resp. zu behalten, wächst, und so kommt es, dass das in der Umgebung von Flammen, wie der Wasserstoff-, Weingeist-, Leuchtgas-Flamme u. s. w. (vergl. die Versuche im 2. Abschnitt) entstehende Antozon gewöhnlich nur dann einen mächtigen Nebel bildet, wenn man die die Wirkung des Antozons unterstützende Wirkung der plötzlichen Abkühlung eintreten lässt. Füllt man mit der Luft aus der Umgebung einer Flamme, mit Wasserdampf gesättigt, den Recipienten der Luftpumpe, so erscheint eine mächtige, den Raum im Recipienten fast undurchsichtig machende Wolke, sobald man bei abgesperrtem Recipienten rasch den Stiefel aufzieht und dadurch eine Temperaturerniedrigung herstellt. Diese Wolke ist sehr viel mächtiger, als die unter gleichen Umständen in gewöhnlichem atmosphärischen Sauerstoff entstehende, sie gleicht der dicken Wolke, welche das bei niederer Temperatur, durch Elektrisiren oder bei langsamer Verbrennung, erzeugte Antozon schon ohne Unterstützung

dichtung neuen Wassermengen zu verdampfen gestattet, so, als ob durch Temperaturerhöhung der Sättigungspunkt der Luft erhöhet wäre, und dadurch eine Beschleunigung der Bewegung des Wassers bewirkt würde.

durch Abkühlung bildet. Das Antozon, welches von jeder Flamme, von jedem Feuer in die Atmosphäre aufsteigt, bildet, weil es durch die hohe Temperatur bedeutend an Energie, an Spannung verloren hat, unter gewöhnlichen Umständen in den niederen Regionen der Atmosphäre keinen merklichen, keinen dichten Nebel, nur wenn die Luft sehr feucht, mit Wasserdampf ganz gesättigt ist, entsteht ein schwacher Nebel, wie er z. B. den Hof um solche Flammen bildet, welche in sehr feuchten Räumen brennen; aber eine beträchtliche, plötzliche Temperaturabnahme würde bei Sättigung mit Wasserdampf, auch in der freien Atmosphäre ebensowohl eine stärkere Nebelbildung durch jenes Antozon zur Folge haben, wie dies in kleinem Massstabe in jenen Versuchen unter dem Recipienten stattfindet.

Der Sauerstoff kann also in einer Reihe von unmerklich in einander übergehenden Zuständen existiren, in welchen allen er Anziehung zum Wasserdampf besitzt, vermöge welcher Nebelbläschen und Aggregate davon, Wolken, gebildet werden können; der Sauerstoff wirkt in diesen Zuständen wie eine hygroskopische Substanz, ein hygroskopisches Gas; die verschiedenen Glieder dieser Reihe von Zuständen unterscheiden sich nur durch die Intensität, die Energie, mit welcher der Wasserdampf angezogen und zu Dunstbläschen verdichtet wird. Am stärksten ist diese Anziehung, die hygroskopische Eigenschaft bei dem sogenannten Antozon, wenn dasselbe bei niederer Temperatur erzeugt und vom Ozon getrennt wird, und zwar um so stärker, je kürzere Zeit nach dem Entstehen, dieses Antozon in die Lage kommt, seine Anziehung zum Wasserdampf geltend zu machen. In diesem Zustande verdichtet der Sauerstoff einen Theil des Wasserdampfs in einer Luftmasse, die nicht einmal mit Feuchtigkeit gesättigt ist, und ohne dass die Spannung des Wasserdampfs braucht durch Temperaturerniedrigung vermindert zu werden. Dieser Zustand einer Sauerstoffmasse klingt nach und nach ab, d. h. sie verliert nach und nach an Anziehung zum Wasserdampf, der Sauerstoff durchläuft eine grosse Reihe von Uebergangszuständen, in welcher unter übrigens gleichen Umständen immer weniger und

weniger Wasserdampf zusammengezogen und verdichtet wird, die Wolkenbildung immer weniger energisch erfolgt, und dabei auch die die Verdichtung des Wasserdampfes unterstützende, weil an sich zur Verdichtung führende, Wirkung der Abkühlung immer deutlicher sich geltend macht und immer mehr nothwendig wird. Einem dieser während des Abklingens durchlaufenen Uebergangszustände entspricht auch dasjenige Antozon, welches man aus der Umgebung von mit Flamme, also in hoher Temperatur verbrennenden Körpern gewinnen kann, dasselbe ist vermöge der hohen Temperatur schon sehr rasch so weit im Abklingen vorgeschritten, dass es ansehnliche Wolken nur noch dann bildet, wenn die Spannung des Wasserdampfs noch zugleich auf andere Weise vermindert wird. Das letzte Stadium, in welches zuletzt das Antozon, auf welche Weise es auch erzeugt sein mag, beim Abklingen übergeht, ist der Sauerstoff, wie er sich unter gewöhnlichen Umständen in der Atmosphäre an der Erdoberfläche vorfindet: dieser hat auch noch die zur Bildung von Nebelbläschen nothwendige Anziehung zum Wasserdampf, er besitzt so zu sagen Antozoneigenschaft, aber von allen Antozonzuständen am schwächsten: dieser Sauerstoff bildet einen als solchen merklichen Nebel, d. h. ein dichteres Aggregat von Nebelbläschen nur noch dann, wenn rasche Temperaturabnahme eine plötzliche Ausscheidung von Wasserdampf in der Luft veranlasst. Dabei mag aber gleich hervorgehoben werden, dass, weil alle diese Sauerstoffzustände eine nur dem Grade, der Stärke nach verschiedene Anziehung zum Wasserdampf besitzen, vermöge deren Neigung zur Bildung von Nebelbläschen vorhanden ist, der Vorstellung durchaus Nichts im Wege steht, vielmehr dieselbe völlig consequent ist, dass auch dann, wenn bei Gegenwart eines der betrachteten Sauerstoffzustände nicht eben eine als Wolke oder nebelige Trübung sichtbare dichtere Ansammlung von Nebelbläschen zu Stande kommt, sei es aus absolutem oder auch relativem Mangel an Wasserdampf oder wegen geringer Energie des Sauerstoffs, dennoch Nebelbläschen vorhanden sind, die nur wegen geringer Menge, wegen geringer Dichtigkeit, mit

welcher sie in einer Luftmasse verbreitet sind, direct und unmittelbar nicht wahrgenommen werden. Wenn also nach den obigen Versuchen dem gewöhnlichen Sauerstoff in den tieferen Schichten unserer Atmosphäre in geringem Masse Antozoneigenschaft zugeschrieben werden muss, so ist die Annahme vollkommen zulässig und indicirt, dass auch dann, wenn diese Atmosphäre uns vollkommen klar und durchsichtig zu sein scheint, wenn wir keine Wolken oder Nebel in ihr erkennen, dennoch, vielleicht nur äusserst zarte, Nebelbläschen in ihr vorhanden sind: diese Annahme findet nun in der That von anderer Seite her ihre Bestätigung, worauf ich zurückkomme.

Den Gegensatz zu allen diesen Zuständen, in denen der Sauerstoff in höherm oder geringerm Grade die Eigenschaft des Antozons hat, bildet das Ozon, der Sauerstoff im Ozonzustande: das Ozon besitzt nicht nur keine Anziehung zum Wasserdampf, sondern dasselbe verhindert sogar, wie oben erörtert wurde, je nach dem Mengenverhältniss mehr oder weniger, dass die Anziehung des Antozons zum Wasserdampf sich geltend macht, das Ozon wirkt der Bildung von Nebel oder Wolken entgegen. Der Ozonzustand des Sauerstoffs ist einem allmählichen Abklingen nicht unterworfen, es giebt nicht eine Reihe von durch verschiedene Stärke der Spannung verschiedenen Ozonzuständen, sowie es dagegen eine derartige Reihe von Antozonzuständen des Sauerstoffs giebt: die characteristischen Eigenschaften des Ozons sind entweder in vollem Masse zugegen oder gar nicht, bei dem Antozon handelt es sich nicht nur um ein Mehr oder Weniger von Antozontheilchen, sondern auch um verschiedene Grade der Spannung, von denen beim Ozon wenigstens Nichts wahrzunehmen ist. Konnte die Wirkung des Antozons auf den Wasserdampf, sofern Verdichtung desselben stattfindet, der Wirkung einer Temperaturerniedrigung verglichen werden, so kann die die Nebelbildung durch Antozon verhindernde Wirkung des Ozons einer Temperaturerhöhung äquivalent gesetzt werden, das Ozon wirkt in der That so, als ob ein Antozonnebel durch Erhöhung des Sättigungspunktes für den betreffenden Raum, durch Erwärmung

des Wasserdampfs, gezwungen würde, das Nebelwasser wieder verdampfen zu lassen.

Fassen wir nun das Resultat der bisherigen Untersuchung kurz zusammen, so ist es dies: der Sauerstoff in der atmosphärischen Luft ist es, welcher vermöge einer besondern Beziehung zum Wasser mit dem sich verdichtenden Wasserdampf Wolken und Nebel bildet: nicht in allen Zuständen aber, in welchen der Sauerstoff existiren kann, findet diese Beziehung zum Wasser, durch welche die Nebelbläschen entstehen, statt; als Ozon wirkt der Sauerstoff der Wolkenbildung entgegen; das Antozon ist der Wolkenbildner κατ' ἐξοχήν, diese „wolkenbildende" Eigenschaft (daher oben die vorläufige Bezeichnung Atmizon), diese Antozon-Eigenschaft kann der Sauerstoff in höherem und geringerem Grade haben; da sich nun zeigt, dass der gewöhnliche Sauerstoff, wie er sich in unserer Atmosphäre vorfindet, in geringem Grade die wolkenbildende Eigenschaft besitzt, welche dem eben erzeugten Antozon als characteristische in höherm Grade zukommt, so besitzt also der atmosphärische Sauerstoff in geringem Grade die Eigenschaft des Antozons. Haben wir es nun bei den früheren Untersuchungen für mehr als wahrscheinlich gefunden, dass Ozon negativ-elektrischer, Antozon positiv-elektrischer Sauerstoff ist, so brauchen wir hier um so weniger anzustehen, bei diesem Ergebniss zu bleiben, als eine Reihe bekannter Thatsachen der Meteorologie jener Vorstellung, unter Voraussetzung der über die Bildung von Wolken und Nebeln gewonnenen Ergebnisse, bestätigend entgegenkommen.

Wenn wir dem atmosphärischen Sauerstoff, wie er sich nahe der Erdoberfläche findet, in geringem Grade die Eigenschaft des Antozons zuschreiben müssen, so bedeutet das, dass der atmosphärische Sauerstoff in (gegenüber dem Antozon) geringem Grade positiv elektrisirt ist. Man kann sich nun die Eigenschaft des atmosphärischen Sauerstoffs, unter Umständen wie das Antozon Wolken zu bilden, in zweifacher Weise hergestellt denken, nämlich entweder durch die Annahme von Antozontheilchen, d. h. von mit positiver Spannung im Maximum versehenen Sauerstofftheilchen, die mehr

oder weniger dicht in dem neutralen Sauerstoff und Stickstoff der Atmosphäre diffundirt wären, oder durch die Annahme einer über sämmtliche Sauerstofftheilchen der atmosphärischen Luft gleichmässig verbreiteten schwachen positiv elektrischen Ladung. Endlich steht auch, wenn wir zunächst die Frage nach den Quellen dieser positiven Elektricität des atmosphärischen Sauerstoffs unberücksichtigt lassen, der Annahme Nichts entgegen, dass unter Umständen Beides stattfinden kann, dass in gewissen Regionen der Atmosphäre stärker positiv-elektrische Sauerstoffmassen, Antozon mit dem Maximum der Spannung, vorhanden sein können und ausserdem der übrige Sauerstoff in anderen Regionen der Atmosphäre gleichmässig schwach positiv elektrisirt wäre. Nehmen wir, um einen bestimmten Ausgangspunkt für die Frage zu haben, einmal an, eine ursprünglich völlig neutrale Sauerstoffmasse würde dadurch in geringem Grade positiv elektrisch, dass eine gewisse Quantität von z. B. durch Elektrisiren erzeugtem Antozon zugelassen wird: es fragt sich nun, ob sich die Antozontheilchen als solche mit ihrer vollen ursprünglichen Spannung mit der neutralen Sauerstoffmasse mischen, oder ob die Antozontheilchen ihre starke Spannung ausbreiten über die übrigen Sauerstofftheilchen, und so schliesslich sämmtliche Sauerstofftheilchen eine geringe positive Spannung erhalten. Ich glaube, dass die letztere Annahme die richtige ist, und zwar aus folgendem Grunde. Wenn eine Quantität Ozon, negativ-elektrischer Sauerstoff, mit neutralem Sauerstoff vermischt ist, so behält das Ozon, mit wie geringer Dichtigkeit es auch vorhanden sein mag, seine volle Spannung, d. h. wenn Körper, die sich mit Ozon chemisch verbinden können, mit jener Luftmasse in Berührung gebracht werden, so wirkt das Ozon eben so, wie wenn es in grosser Dichtigkeit vorhanden wäre, mit voller ursprünglicher Energie, es handelt sich nur um ein Mehr oder Weniger von Ozontheilchen: hier werden wir also annehmen müssen, dass die Ozontheilchen unter Beibehaltung ihrer vollen ursprünglichen Spannung sich nur unter die übrigen Gastheilchen verbreiten, diesen aber nicht ihre negative Spannung mittheilen; es ist so, wie wenn wir zwei

verschiedene Elemente, die sich indifferent zu einander verhalten, mischen. Anders ist es, wenn Antozon mit neutralem Sauerstoff gemischt wird: das Antozon hat im ursprünglichen Zustande zum Wasser die Affinität, dass Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, vergleichbar der Affinität des Ozons zum Jodkalium z. B., vermöge deren jodsaures Kali gebildet wird; wenn nun die Antozontheilchen sich unter Beibehaltung ihrer vollen Spannung nur unter andere, neutrale Gastheilchen mischten, so müssten sie auch die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, beibehalten, so wie die kleinsten Spuren von Ozon aus einer Luftmasse durch Jodkalium z. B. absorbirt werden können. Dem ist aber nicht so: das Antozon verliert an Anziehung zum Wasser, sowohl bei geringer, wie bei grösserer Dichtigkeit, mit welcher es in neutralem Sauerstoff diffundirt ist, es klingt ab, wie ich es nannte (was, wie oben erörtert, sich nicht nur an der hier beispielsweise genannten Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, sondern auch an anderen Beziehungen auf das Deutlichste zeigt), es ist nur in einem ursprünglichen Zustande mit der zur Wasserstoffsuperoxyd-Bildung nothwendigen Energie begabt und durchläuft dann eine Reihe von Zuständen mit immer schwächer werdender Anziehung zum Wasser, womit Hand in Hand ein Schwächerwerden aller sonstigen Beziehungen des Antozons geht. Hierfür scheint mir die befriedigendste Erklärung die zu sein, dass das Antozon, der positiv-elektrische Sauerstoff, seine Spannung, seine Ladung allmählich, langsam an andere, vorher nicht oder schwächer elektrisirte Gastheilchen abgiebt, wobei zwar die Quantität von Spannung unverändert bleibt, aber die einzelnen Sauerstoffmoleküle eine um so geringere positive Spannung, und das ist Affinität zum Wasser, behalten, je grösser die Luftmasse ist, mit welcher sich das Antozon, d. h. der Sauerstoff mit der positiven Maximal-Spannung, mischte. Diese Erklärung schliesst die Annahme ein, dass der Sauerstoff leichter positive Elektricität leitet, sowohl abgiebt, als über sich ausbreiten lässt, als negative Elektricität. Wenn die Erfahrung lehrt, dass das Antozon schneller abklingt bei höherer Temperatur, so stimmt das

mit Rücksicht auf obige Erklärung damit überein, dass nach E. Becquerel der Leitungswiderstand der Gase mit Zunahme der Temperatur abnimmt: das, was beim Antozon so oft mit dem Ausdruck Abklingen bezeichnet wurde, ist nichts Anderes, als die allmähliche Ausbreitung der positiven Spannung auf andere Moleküle, speciell auf den nicht elektrisirten Sauerstoff.

Somit gelangen wir zu der den Thatsachen am meisten entsprechenden Annahme, dem atmosphärischen Sauerstoff, und zwar zunächst in den der Erdoberfläche nächsten Luftschichten, wegen der experimentell nachgewiesenen schwachen Antozon-Eigenschaft, Fähigkeit zur Bildung von Nebelbläschen, eine gleichmässig über sämmtliche Theilchen verbreitete schwach positiv-elektrische Ladung zuzuschreiben.

Nun ist ferner oben mitgetheilt worden, dass der gewöhnliche Sauerstoff, wie er sich an der Erdoberfläche findet, zwar auch noch bei der geringen Dichte, wie sie etwa 27000 Fuss über dem Meere herrscht, noch im Stande ist, bei plötzlicher Abkühlung das sich verdichtende Wasser zum Theil in Gestalt einer merklichen Wolke zu tragen, dass aber diese Möglichkeit zur Wolkenbildung oder die Mächtigkeit der zu bildenden Wolke sehr entschieden abnimmt mit der Dichtigkeit des Sauerstoffs. Weiter aber wissen wir auch, dass die Fähigkeit des Sauerstoffs zur Wolkenbildung sehr bedeutend gesteigert werden kann durch Zuführung stärkerer positiver Spannung, durch Steigerung der Antozon-Eigenschaft, durch Zumischung von Sauerstoff mit der positiven Maximal-Spannung, und daraus ist zu schliessen, wie es der Versuch auch bestätigt, dass das, was man durch Verminderung der Dichtigkeit des Sauerstoffs verliert bezüglich der Neigung Wolken zu bilden, bezüglich der Dichtigkeit der zu bildenden Wolke, bis zu einem gewissen Grade dadurch ersetzt werden kann, dass man dem Sauerstoff von geringerer Dichte stärkere positive Spannung ertheilt. In unserer Atmosphäre ist nun die Region, in welcher der Sauerstoff am dichtesten, keineswegs diejenige, in welcher die stärkste Wolkenbildung stattfindet: in den meisten Gegenden gehören Nebel, das sind Wolken nahe

der Erdoberfläche, zu den Seltenheiten: die eigentliche Wolkenregion liegt mehre Tausend Fuss über der Erdoberfläche, höher über dem trocknen Festlande, tiefer über dem Meere; hier also ist der Sauerstoff schon merklich weniger dicht, als an der Erdoberfläche: wenn nun auch in der Wolkenregion die Veranlassungen zu Verdichtung von Wasserdampf, plötzliche, ausgedehnte Vermischungen feuchter Luftmassen von ungleicher Temperatur, viel zahlreicher und grossartiger sind, als nahe der Erdoberfläche, so muss doch auch jedenfalls die Fähigkeit des Sauerstoffs in jenen oberen Regionen, Wolken zu bilden, in entsprechendem Masse gross und hervorragend sein, und dass sie daselbst bei geringerer Dichtigkeit grösser sei, als bei der grössern Dichtigkeit in den tieferen Luftschichten, dürfte wohl von vorn herein keine unwahrscheinliche Annahme sein. So werden wir von dieser Seite her zu der Vermuthung geführt, dass die positive Spannung, welche dem atmosphärischen Sauerstoff zuzuschreiben ist, grösser sein möchte in den oberen Schichten der Atmosphäre, als in der Tiefe, dass eine Zunahme der positiven Spannung mit der Höhe über der Erdoberfläche stattfinden möchte.

Es stimmen nun alle Beobachtungen über atmosphärische Elektricität zunächst darin überein, dass bei heiterm, wolkenlosen Himmel von der Atmosphäre in allen Jahreszeiten, zu allen Tagesstunden und an allen Orten stets Anzeigen positiver Elektricität erhalten werden, und dass diese Anzeigen positiver Elektricität zunehmen mit der Höhe über der Erdoberfläche.

Den erstern Theil dieses Satzes haben die zahlreichen Beobachtungen von Read, Coulomb, Cavallo, Saussure, Schübler, Colladon u. A. bewiesen: Read erhielt unter 987 Versuchen 664 Mal Anzeigen positiver Elektricität, aber die Zahl der entgegengesetzten Fälle nahm ab mit der Verbesserung der Beobachtungsmethode; ein grosser Theil der Fälle, in denen Anzeigen negativer Elektricität erhalten wurden, erwies sich als nur scheinbar, indem durch Influenz verschiedene Theile des Instruments entgegengesetzt elektrisirt waren, ein Moment, welches namentlich auch bei

der Untersuchung der Elektricität der Wolken oder bei Prüfungen, während überhaupt Wolken am Himmel sind, ganz besondere Beachtung verdient. Wie Herschel[1]) erwähnt, ergaben von 10500 Beobachtungen, die in Kew in den Jahren 1845—47 angestellt wurden, 10176 positive Elektricität, und die 364 Fälle, in denen Anzeigen negativer Elektricität erhalten wurden, waren fast alle mit heftigem Regen begleitet, wobei auch in allen übrigen Beobachtungsreihen oft oder meistens negative Elektricität gefunden wurde, worauf ich zurückkomme.

Die Zunahme der positiven Spannung mit der Höhe über der Erdoberfläche ist gleichfalls sicher constatirt, eine der entscheidendsten Beobachtungen ist die von Biot und Gay-Lussac während der Luftfahrt gemachte, ausserdem Beobachtungen von de Romas, Schübler, Becquerel und Breschet, in neuester Zeit besonders Beobachtungen von Dellmann. Es sind also die gewöhnlich untersuchten tieferen Luftschichten relativ negativ, nämlich bezüglich der stärkern positiven Spannung in den oberen Schichten; so ist auch die Erdoberfläche zunächst relativ, in Beziehung zur Atmosphäre, negativ: Dellmann[2]) erklärt die von Lamont zur Erklärung der Ergebnisse von Prüfungen auf atmosphärische Elektricität angenommene sogenannte permanente negative Elektricität der Erde gradezu für ein Phantom.

Hieran will ich sofort noch die Erörterung einer andern Erscheinung knüpfen, welche mit dem positiv-elektrischen Zustande des atmosphärischen Sauerstoffs bei heiterm Himmel im nächsten Zusammenhang steht. Schon oben wurde darauf hingewiesen, dass Nebelbläschen, welche durch positiv-elektrischen Sauerstoff gebildet und getragen werden, nicht grade immer als deutliche Wolke oder Nebel aufzutreten brauchen, sie können möglicherweise in so geringer Dichtigkeit in einem Raum verbreitet sein, dass wir ihre Gegenwart nicht direct erkennen; anderseits werden wir es für höchst wahrscheinlich halten müssen, dass, wenn in einem

[1]) Meteorology. Edinburgh 1861.

[2]) Poggendorff's Annalen. 1861. Bd. 22. p. 627.

feuchten Raume positiv-elektrischer Sauerstoff zugegen ist, Nebelbläschen vorhanden sind, auch wenn sie nicht in so dichter Masse auftreten, um merkliche Trübungen zu bilden. Ist nun der atmosphärische Sauerstoff immer in gewissem Grade positiv-elektrisch, so werden auch, je nach dem Grade der positiven Spannung und nach dem Feuchtigkeitsgrade, mehr oder weniger Nebelbläschen in der Atmosphäre schwimmen, auch wenn keine Wolken vorhanden sind, bei nach unseren Begriffen vollkommen ungetrübtem Himmel. Clausius hat nun in der That, wie bekannt, die Gegenwart von sehr zarten Nebelbläschen, deren Wanddicke eine bestimmte Grösse nicht überschreitet, in der völlig heitern Atmosphäre postulirt, weil bei dieser Annahme allein eine durchaus befriedigende Erklärung der blauen Farbe des heitern Himmels gegeben werden kann (zu welcher Müller noch einen Zusatz machte), so wie dichtere Massen von Nebelbläschen in den tieferen Schichten der Atmosphäre, wie zuerst Forbes andeutete, das Erscheinen der Morgen- und Abendröthe erklären. Die Annahme, dass auch in der heitern Luft Nebelbläschen suspendirt seien, wurde auch schon früher sehr bestimmt ausgesprochen, so z. B. bei Hube, Ueber die Ausdünstung und ihre Wirkungen in der Atmosphäre.

Wenn die Prüfung der oben aufgeworfenen Frage, ob bei der Verdichtung des Wasserdampfs in atmosphärischer Luft zu der eigenthümlichen Form der Nebelbläschen chemische Beziehungen des Wassers zu einem Bestandtheil der Luft wesentlich betheiligt seien, eine dies entschieden bejahende Antwort ergeben hat, so ist nun, nach unserer Ansicht, diese chemische Beziehung zwischen dem Sauerstoff und dem Wasser wiederum identisch mit elektrischer Anziehung, es ist eine Beziehung des Sauerstoffs, sofern derselbe positiv-elektrisch ist, und somit führt diese Untersuchung wieder zurück auf Ansichten längst vergangener Zeiten, auf die Annahme einer wesentlichen Betheiligung der Elektricität bei atmosphärischen Erscheinungen, speciell bei den Erscheinungen der Hydrometeore.

Es ist bekannt, welche hervorragende und wichtige Rolle der atmosphärischen Elektricität in den früheren me-

teorologischen Systemen zugedacht und in nur zu sehr bestimmter Weise auch ohne sichere Begründung zuertheilt wurde, welche Hoffnungen für die Erklärung von so vielen dunklen und räthselhaften Vorgängen in der Atmosphäre und an der Erdoberfläche an die Elektricität geknüpft wurden, nachdem im Jahre 1752 Franklin im Blitz eine elektrische Entladung nachgewiesen hatte, und bald darauf Mazéas und le Monnier das Vorhandensein elektrischer Spannung auch in der wolkenlosen Atmosphäre erkannt hatten. Die grossen, durch Volta's Entdeckungen sehr bestärkten, Erwartungen bestätigten sich nicht. An die Stelle gewagter Hypothesen und unbewiesener, voreiliger Annahmen traten exacte Untersuchungen mit verbesserten Hülfsmitteln, und wenigstens ein grosser Theil der Erscheinungen, für deren Erklärung man geglaubt hatte, die Elektricität zu Hülfe nehmen zu müssen, fanden ihre Begründung ohne dieselbe. Dazu kam, dass die anfänglich vermutheten Quellen der atmosphärischen Elektricität sich nicht als solche bewähren wollten, und so gewann nach und nach die Annahme immer festern Boden, dass nicht als ursächliches oder mitbedingendes Moment eine atmosphärische Elektricität bei gewissen Erscheinungen betheiligt sei, dass vielmehr bei solchen anderweitig, wie man meinte, vollkommen begründeten Erscheinungen, wie bei der Wolkenbildung, bei der Wolkenentladung, Elektricität als ein begleitendes Phänomen erzeugt werde, die atmosphärische Elektricität bei solchen Processen secundär und daher auch von secundärem Interesse sei. Gegenüber dem frühern Zustande der Meteorologie war eine Reaction in diesem Sinne eine nothwendige und im höchsten Grade nützliche, viele Aufgaben der meteorologischen Forschung, die ganze Betrachtungsweise der Erscheinungen gestaltete sich klarer, einfacher, der exacten und sichern Untersuchung zugänglich, man sah, wie weit man kommen konnte, ohne die Herrschaft der Elektricität anzuerkennen, und man kam so weit, dass auf die überwundene Zeit nach dem bekannten Ausdrucke Dove's als auf eine Zeit der harten Knechtschaft der Meteorologie in den Fesseln der Elektricität zurückgeblickt wurde, und in neuerer Zeit hat

sich die Vorliebe, mit welcher man anfänglich die atmosphärische Elektricität wirken liess, fast in das Gegentheil verwandelt. In gewisser Weise bildet den schroffsten Gegensatz zu den früheren Ansichten die zuerst von Peltier angedeutete und von Lamont mit grosser Entschiedenheit aufrecht erhaltene Meinung, die der Atmosphäre so zu sagen auch noch den letzten Rest des frühern Glanzes rauben möchte, sofern nach dieser Ansicht die Erscheinungen, welche auf einen positiv-elektrischen Zustand der wolkenlosen Atmosphäre bezogen wurden, nur durch einen constanten negativ-elektrischen Zustand der Erde bedingt werden sollen, während der Atmosphäre als solcher alle Elektricität abgesprochen, und die negative Spannung der Erde nur durch Nebel und Wolken örtlich modificirt wird. Dass indessen diese Ansicht auch, und zwar, sofern sie in der That nicht zu allen Beobachtungen passt, mit gutem Grunde, bekämpft wird, wie durch Dellmann, ist bekannt.

Ganz abgesehen von der extremen Ansicht Lamont's ist man, wie nach meinem Dafürhalten aus der vorstehenden Untersuchung hervorgeht, in der neuern Zeit wohl zu weit gegangen in der Zurückweisung der Elektricität als möglicherweise bei gewissen atmosphärischen Erscheinungen mitwirkendes Moment, so wie man früher viel zu weit in der entgegengesetzten Richtung vom rechten Wege abgewichen war. Wenn es speciell zunächst das Gebiet der Erscheinungen der Hydrometeore ist, in welchem, wie ich glaube, der Elektricität eine sehr wichtige und wesentliche Rolle in der entwickelten Weise zuerkannt werden muss, so ist es nun auch grade dies Gebiet, auf welchem auch besonnene und nüchterne Forscher früherer Zeit Erscheinungen begegneten, durch welche sie sich zur Herbeiziehung chemischer oder elektrischer Kräfte genöthigt sahen: dass bei manchen solcher Erscheinungen diese Nothwendigkeit, wenigstens so weit man zu sehen glaubte, sich nicht bestätigte, ist bekannt, ob aber es sich nicht doch der Mühe verlohnen würde, andere derartige Beobachtungen, die früher mehr, als jetzt, Interesse erregten, von Neuem vorurtheilsfreier Prüfung zu unterziehen, muss ich bis auf das, was die ganz

specielle Aufgabe dieser Untersuchung betrifft, hier um so mehr dahingestellt sein lassen, als die hier einschlagende ältere Litteratur eine sehr ausgedehnte und weitläufige ist.

Von ganz besonderm Interesse aber ist hier eine Ueberlegung, welche Saussure gelegentlich seiner oben schon genannten hygrometrischen Untersuchungen anstellte. Nachdem Saussure, anknüpfend an Kratzenstein's Beobachtungen die Nebelbläschen im Schwaden und in der Wolke zu beobachten gelehrt hat, beschäftigt er sich gleichfalls mit der oben erörterten Frage, was die Bildung und das Bestehen der Wasserbläschen bedingen möge. Saussure giebt an, er habe die Nebelbläschen auf der Oberfläche von Wasser sich hinbewegen gesehen, ohne dass sie dem Wasser adhärirten, ohne dass sie mit dem Wasser sich vermischten oder sich ausbreiteten[1]) (was in gewisser Weise an das Leidenfrost'sche Phänomen erinnert), und er schliesst daraus, dass die Nebelbläschen von einer besondern unsichtbaren Umhüllung, einer Atmosphäre, umgeben seien, welche verhindere, dass sie in unmittelbare Berührung mit der Wasserfläche kommen: dasselbe, was in Saussure's Schluss diese Umhüllung leisten soll, würde die Annahme einer von Innen auf die Wasserhülle des Dunstbläschens wirkende Anziehung leisten können: so fragt denn auch Saussure unter Anderm, ob es vielleicht die Elektricität sei, welche die Bläschen bilde und erhalte, und obwohl er überhaupt nicht wagen will, eine bestimmte Meinung zu äussern, so scheint ihm doch die Annahme einer elektrischen Wirkung am meisten zusagend. Dafür, dass das Wasser, indem es die Dunstbläschen bildet, unter einem besondern Einflusse stehe, führt Saussure namentlich auch an, dass seiner Beobachtung zu-

[1]) Diese Beobachtung ist vollkommen richtig, und daraus erklärt sich auch, wie es möglich ist, dass leicht lösliche Substanzen, wie Jodsäure, phosphorige Säure und andere Oxydationsproducte, die beim Entstehen eines Antozonnebels in denselben hineingelangen und sich in dem Wasser der Nebelbläschen auflösen, in dem Nebel so weithin und durch Wasser transportirt werden können, wie oben mitgetheilt wurde: indem die Nebelbläschen selbst sich nicht mischen, nicht vergehen an der Oberfläche einer Wasserschicht, bleiben auch die in dem Wasser der Nebelbläschen aufgelösten Substanzen in dem Nebel zurück.

folge Nebelbläschen von Wolken und Nebeln, ohne zu gefrieren, sich zuweilen hielten in einer Temperatur mehre Grade unter dem Gefrierpunkt, was später Barral und Bixio bei ihrer Luftfahrt vollkommen bestätigt gefunden haben, und was auch F. Vogel schon vorher seiner Theorie von der Hagelbildung zum Grunde gelegt hat; deshalb, meint Saussure, genüge auch nicht die Annahme, dass die Nebelbläschen sich nur in Folge einer Temperaturerniedrigung bilden möchten, der Grund ihrer Existenz müsse ein ganz besonderer sein, der in der Beschaffenheit des Inhalts der Bläschen (und jener oben erwähnten umgebenden Atmosphäre) gegeben sei. Nimmt man nun an, fährt Saussure (a. a. O. p. 308) fort, die Elektricität bedinge die Existenz und das Schweben der Nebelbläschen, so würde dies in Uebereinstimmung sein mit der Wahrnehmung, dass so oft den elektrischen Entladungen einer Wolke ein heftiger Regen folgt; Verlust der elektrischen Spannung müsste, jener Annahme nach, eine Verdichtung der Bläschen, die durch die Elektricität ausgedehnt und als solche erhalten wurden, zu Tropfen bedingen. „On dirait alors, que ces vésicules privées toutes à la fois, par une explosion subite, des ailes qui les soutenaient, se changent en gouttes massives, tombent par leur poids, se réunissent en grosses gouttes et forment ces pluies terribles, que le vulgaire attribue à des tonnères tombés en eau, ou à des nuages, qui se crèvent.“

Ebenso, in noch bestimmterer Weise kam unter Anderen auch Hube,[1]) ausgehend von der Frage, was die Bildung und das Schweben der Nebelbläschen bedinge, jedoch ohne neue Thatsachen beizubringen, zu der Ansicht, es müsse dabei die Elektricität mitwirken, diese müsse es verhindern, dass die Nebelbläschen zusammenfliessen; Verlust der elektrischen Spannung, sei es allmählich, oder durch plötzliche Entladungen, führe zur Verwandlung der Wolken in Regen.

Solche Ansichten sind seit langer Zeit in Vergessenheit gerathen und allgemein verlassen; die Gründe, durch welche

[1]) Ueber die Ausdünstung und ihre Wirkungen in der Atmosphäre. Leipzig 1790.

man dieselben früher für sicher gestützt hielt, reichten in der That wohl nicht aus, um den Anforderungen der spätern Zeit zu genügen, und viel unrichtige Vorstellungen, unvollkommene Begriffe waren innig mit jenen verwoben. Aber sicherlich ist in der alten Lehre von den Hydrometeoren Manches beachtenswerth und theilweise richtig, was versteckt unter Falschem und werthlos Gewordenem mit diesem bei Seite geworfen wurde.

Jener Ueberlegung, die Saussure zuerst anstellte, über die Ursachen des Entstehens der Nebelbläschen muss man in der That folgen; man muss die Frage aufwerfen, wodurch die Bläschen entstehen, wenn man die Bildung derselben nicht für etwas vollkommen Selbstverständliches, keiner weitern Aufklärung Bedürfendes halten will, und die Nothwendigkeit dieser Ueberlegung, deren man sich später entschlug,[1]) ist durch das Ergebniss der obigen Versuche jetzt vollends unabweisbar geworden, während zugleich bestimmtere Gründe auch grade auf den Schluss führen, der von Saussure vorsichtig nur als Vermuthung, von Nachfolgern ohne bessere Gründe schon als sichere Thatsache ausgesprochen wurde.

In soweit nun, als meine Untersuchungen überhaupt der Mitwirkung der Elektricität bei der Bildung der wässrigen Niederschläge in der Atmosphäre das Wort reden, ist es eben der Sauerstoff der atmosphärischen Luft, welcher, sofern er Antozon-Eigenschaft besitzt, positiv elektrisch ist, jene Anziehung auf das Wasser ausübt: auch von dieser Seite her ist die Auffassung in gewisser Weise nicht ganz neu. Man hat schon früher einmal dem atmosphärischen Sauerstoff eine Rolle bei den Erscheinungen der Hydrometeore vindiciren wollen, obwohl eine der hier entwickelten grade entgegengesetzte. Parrot stellte zu Anfang dieses Jahrhunderts eine Lehre von den Hydrometeoren auf, in welcher er von dem Satz ausging, dass der Sauerstoff der atmosphärischen Luft Wasser aufzulösen, in den Gaszustand

[1]) Herschel sagt in seinem Abriss der Meteorologie (1861) da, wo er von dem Vorgang der Verdichtung des atmosphärischen Wasserdampfs spricht: and here we cannot help remarking, that it is utterly inconceivable, how under such circumstances a vesicle should be formed.

zu versetzen und so zu binden vermöge, dass es nicht nach Verhältniss seiner vorhandenen Menge auf das Hygrometer wirke. Ich kenne das Buch, in welchem Parrot diesen Satz ausgesprochen hat, seine Physik der Erde, nicht aus eigener Anschauung, sondern ich bin auf das beschränkt, was spätere Schriftsteller, unter Anderen Kämtz (Meteorologie), daraus referirt haben, und so weiss ich nicht bestimmt, was für Veranlassung Parrot zu haben glaubte, speciell dem Sauerstoff einen Einfluss bei der Bewegung des meteorischen Wassers zu vindiciren, was jetzt wohl sehr merkwürdig erscheinen muss, da eine solche Beziehung des Sauerstoffs, freilich in ganz anderer Weise, als Parrot sich dachte, wirklich stattfindet: hätte Parrot sich auf eigene Versuche gestützt, so würden diese wohl später citirt worden sein, und wäre Parrot auf dem einzig richtigen Versuchswege, den Kratzenstein und de Saussure eingeschlagen hatten (s. oben), weiter vorgedrungen, unter Benutzung nämlich reiner Gase statt der atmosphärischen Luft, so würde sein Grundsatz über den Einfluss des Sauerstoffs ganz anders gelautet haben. Parrot scheint in der That, wie auch Kämtz erkennen lässt, jenen Satz ohne specielle experimentelle Begründung aufgestellt zu haben, Einiges zur Begründung Angeführte wird sogleich zur Sprache kommen.

Zum Verständniss nämlich davon, wie Parrot zu jener merkwürdigen Annahme kam, ist es nothwendig, daran zu erinnern, dass gewisse Ergebnisse hygrometrischer Beobachtungen seit Saussure's Versuchen damals zu verschiedenen Hypothesen Veranlassung gaben über Art und Weise, wie sich meteorisches Wasser den Anzeigen durch die hygrometrischen Instrumente entziehen möchte, deren Zuverlässigkeit man später in Zweifel zog. Lampadius legt in seiner Atmosphärologie (1806) ganz kurz den damaligen Standpunkt dar: der Wasserdampf verschwindet nach und nach, je höher man in der Atmosphäre steigt; die stärksten Niederschläge von Wasser entstehen sehr oft in der trockensten Luft; fortdauernde Ausdünstung vermindert nach und nach die Menge der gemeinen Luftelektricität; bei starken Niederschlägen des Wassers wird viel elektrisches Fluidum frei: diese sind

die Hauptgründe, aus denen de Luc und seine vielen Anhänger schlossen, dass durch Elektricität, die de Luc aus Licht und einem unbekannten Fluidum bestehen liess, ein Theil des Wasserdampfes in Luft umgeändert werde, welches Wasser dann auch unter Umständen, unter Freiwerden von Elektricität, wieder aus trockner Luft entstehen sollte. An Stelle der Verwandlung des Wasserdampfs in Luft, bei deren Annahme auch die Alternative, ob in Sauerstoff allein oder in Sauerstoff und Stickstoff, discutirt wurde, nahm Parrot lieber eine Bindung von Wasserdampf an, und die Elektricität erhielt dabei eine veränderte Rolle: van Marum nämlich, sowie Hermbstädt hatten geglaubt, ein Verschwinden von Wasserdampf, eine Bindung desselben durch elektrisirten Sauerstoff, resp. elektrisirte atmosphärische Luft wahrzunehmen, und auf der andern Seite hatte Saussure, sowie Volta beobachtet, dass ein isolirtes Gefäss, aus welchem Wasser verdunstet, ohne chemisch auf das Wasser zu wirken, negativ elektrisch wird, das verdampfte Wasser also positive Elektricität gebunden habe: auf dieser Grundlage construirte Parrot sein System, in welchem er einen nur von der Temperatur abhängigen physischen Wasserdunst und physischen Niederschlag unterscheidet von dem durch Sauerstoff aufgelösten chemischen Dunst und dessen Niederschlag, dem chemischen Niederschlag. So lässt Parrot das Entstehen einer Wolke oder eines Nebels durch die Menge des vorhandenen Sauerstoffs im Verhältniss zu der Menge des aufzulösenden Wassers und durch sein Auflösungsvermögen bedingt sein. An die Stelle des von Saussure der atmosphärischen Luft zugeschriebenen Auflösungsvermögens für Wasserdampf tritt also bei Parrot ein Lösungsvermögen des Sauerstoffs allein: Saussure's Irrthum von der „Auflösung" des Wasserdampfs pflanzt sich in anderer Form fort, und berührt dabei in eigenthümlich verwickelter Weise das Wahre, was bei Verfolgung vielmehr des richtigen experimentellen Weges von de Saussure zu finden gewesen wäre.

Insofern und in dem Masse, als der Sauerstoff der Atmosphäre positiv-elektrisch ist oder die Eigenschaft des Antozons besitzt, ist er im Stande, Wasserdampf anzuziehen

und zu Nebelbläschen zu verdichten, die, wenn sie in grösserer Menge und Dichtigkeit angesammelt sind, die Nebel und Wolken bilden. In je höherm Masse der Sauerstoff die Eigenschaft des Antozons besitzt, je stärker positiv-elektrisch er ist, in desto geringerem Grade braucht die Temperatur unter den Thaupunkt, resp. sogar nur gegen den Thaupunkt zu, zu sinken, wenn Wasserdampf zu Nebelbläschen verdichtet werden soll. Starke elektrische Spannung des atmosphärischen Sauerstoffs kann bezüglich der Verdichtung des Wasserdampfs wie eine hygroskopische Substanz, ein hygroskopisches Gas, die Wirkung der Temperaturerniedrigung bis zu einem gewissen Grade ersetzen: das Antozon kann den Wasserdampfgehalt der Atmosphäre vermindern, so dass die relative Feuchtigkeit sinkt, so dass der Sättigungspunkt der Atmosphäre nicht herabrückt, und also in die warme getrocknete Luft sofort neue Dampfmassen aufgenommen werden können. Da nun die positive Spannung der Atmosphäre mit der Höhe zunimmt, so ergiebt sich, wie der relative Wasserdampfgehalt mit der Höhe in der Atmosphäre abnehmen kann, es ergiebt sich eine einfache Erklärung für das, was so lange Gegenstand der Discussion in der Meteorologie gewesen ist und noch ist: viele hygrometrische Beobachtungen haben seit Saussure ergeben, dass in der That die relative Feuchtigkeit in den oberen Schichten der Atmosphäre abnimmt, dass in der Wolkenregion sogar absolute Trockenheit angezeigt werden kann, man hat aber auf verschiedene Weise gesucht, sich diesem aus den Beobachtungsdaten unmittelbar hervorgehenden Schlusse zu entziehen, weil man denselben nicht in Uebereinstimmung mit anderen bekannten Thatsachen zu bringen vermogte.

Man nahm gewöhnlich an, es sei der Feuchtigkeitszustand in den oberen Luftschichten in Folge sehr trockner Winde raschem Wechsel zwischen Extremen unterworfen, man konnte nicht anders, als annehmen, dass dann, wenn sich Wolken bilden, der Sättigungspunkt in entsprechendem Masse überschritten sei, dass da, wo die Luft verdünnter, der Wasserdampf rascher diffundiren müsse, und da nun doch so viele Beobachter, wie auch Humboldt, Gay-Lussac

u. A., in höheren Luftschichten die äussersten Grade der Trockenheit gefunden hatten, so blieb Nichts übrig, als anzunehmen, dass eben zufällig die Beobachter immer dieses Extrem angetroffen hätten, was aber nicht als Character der höheren Luftschichten anzusehen sei. Grade diejenige Schicht der Atmosphäre, die die eigentliche Wolkenregion ist, wo also fast immer verdichtetes Wasser vorhanden ist, erwies sich bei allen hygrometrischen Beobachtungen (ausserhalb der Wolken) als die relativ trockenste, während man in ihr die relativ feuchteste erwarten musste, da man den Zustand und die Vertheilung des meteorischen Wassers nur von der Temperatur abhängig glaubte. Vergebens hat man nach einem dem Gange der Temperatur einerseits, den Wahrnehmungen über Wolkenbildung anderseits entsprechenden Gesetz in den Aenderungen des Feuchtigkeitszustandes der Luft mit zunehmender Höhe über der Erdoberfläche gesucht.[1]) Es gewinnt eben in dem Masse, wie die elektrische Spannung in der Atmosphäre mit der Höhe zunimmt, dieses Moment an Einfluss auf das Verhalten des meteorischen Wassers, so dass mit zunehmender Höhe die Abhängigkeit des Verhaltens dieses Wassers von den Temperaturverhältnissen relativ immer mehr zurücktritt und folglich die Gesetzmässigkeit, nach welcher allein man suchte, im Allgemeinen immer weniger sich bewähren wird.

Offenbar kann und wird die elektrische Spannung des atmosphärischen Sauerstoffs ein ausserordentlich wesentlich und tief eingreifendes Moment für die Bewegung und Vertheilung des meteorischen Wassers sein: man kann dies auf Grund der im ersten Abschnitt so wie in diesem Abschnitt mitgetheilten Versuchsergebnisse behaupten, ohne im Geringsten den Werth und die Bedeutung der Momente anzutasten, mit welchen allein man bisher glaubte, sämmtliche

[1]) Locally and temporarily, nothing can be more capricious than either the humidity or the vapour-tension, as we ascend into the higher regions of the air. Meteorologists, from Saussure and de Luc downwards have sought in vain for anything like a regular law of decrement like that which at least approximately prevails respecting temperature. (Herschel, l. c. p. 197.)

Erscheinungen im Gebiete der Hydrometeore vollkommen erklären zu können.[1]) Nach unserer Theorie, die, wie schon bemerkt, nicht völlig neu ist, sondern, zwar modificirt, Ansichten reproducirt, wie sie gegen Ende des vorigen Jahrhunderts herrschten und z. B. bei Hube a. a. O. sich entwickelt finden, müssen zunächst die Aggregate von Nebelbläschen, Nebel und Wolken, positiv-elektrisch sein und zwar stärker als die feuchte wolkenlose Atmosphäre, und sie sind um so stärker elektrisch zu erwarten, mit Rücksicht auf oben mitgetheilte Beobachtungen, je compactere, je schärfer begränzte Massen oder Körper die Wolken bilden.[2]) Jede Wolke muss für sich oder im Verhältniss zur Erdoberfläche positiv-elektrisch sein, aber eine Wolke kann in Bezug auf eine andere negativ sich verhalten, sofern nämlich Wolken von verschiedenem Spannungsgrade vorhanden sind, ebenso wie sich die tieferen Luftschichten relativ negativ verhalten gegenüber den höheren Luftschichten.

Nebel sind nichts Anderes, als Wolken, und von dem

[1]) Sofern in der atmosphärischen Luft auch dann, wenn keine sichtbare Nebelmassen in ihr enthalten sind, eine von dem elektrischen Zustande des Sauerstoffs und von der Temperatur abhängige Menge Wasser in Form von Nebelbläschen enthalten sein wird, ergiebt sich, was übrigens auch schon früher ausgesprochen worden ist, dass aus dem auf chemischem Wege durch Wägung bestimmten Wassergehalt der Luft nicht unmittelbar auf die Spannung des Wasserdampfs geschlossen werden kann, der absolute Wassergehalt und der Dampfgehalt einer Luftmasse sind verschieden, ersterer ist die Summe des Dampfgehalts und des Wassers der Nebelbläschen. Die Differenz zwischen absolutem Wassergehalt und Dampfgehalt wird im Allgemeinen um so grösser sein, je niedriger die Temperatur und je feuchter die Luft. Mit Rücksicht hierauf würde eine Vergleichung und Beurtheilung der verschiedenen hygrometrischen Methoden und der betreffenden Ergebnisse, die zum Theil sehr abweichend unter einander sind, vorzunehmen sein, worauf ich jedoch hier nicht eingehen kann.

[2]) Hier erinnere ich an die mit solcher Bestimmtheit, aber ohne alle Begründung vorgetragene Lehre Th. Forster's, der Howard's Wolkenformen auf Verschiedenheit des elektrischen Zustandes zurückführte.

elektrischen Verhalten des Nebels, der Wolken nahe der Erdoberfläche, wird daher auf das der Wolken in der Höhe zunächst geschlossen werden dürfen: es sind aber die Bedingungen bei der Prüfung des elektrischen Verhaltens des Nebels im Allgemeinen wohl weit einfacher, als bei der Untersuchung der Wolken. Sämmtliche Beobachtungen stimmen nun darin überein, dass der Nebel stets elektrische Spannung zeigt, meistens stark elektrisch ist, und dass die Elektricität des Nebels ohne alle Ausnahme stets positiv ist.

Nach den Beobachtungen von Volta, Read, Schübler ist die positive Elektricität des Nebels um so stärker, je mächtiger der Nebel ist, eine Erfahrung, die nun richtiger umgekehrt ausgesprochen wird: der Nebel ist um so mächtiger, je stärkere positive Spannung herrscht, je mehr Antozon vorhanden ist, oder je mehr der Sauerstoff die Eigenschaft des Antozons hat. Ebenso ist auch nicht die Elektricität der weniger dichten Sommernebel schwächer, als die der Winternebel, weil jene weniger dicht sind, sondern die Winternebel sind mächtiger, weil die unteren Luftschichten im Winter stärker elektrisch sind; auch die positive Spannung der wolkenlosen heitern Atmosphäre wird im Winter grösser, als im Sommer gefunden (vergl. unten). Weil im Winter in den tieferen Luftschichten stärkere Spannung herrscht, deshalb ist die Wolkenregion gewissermassen herabgerückt, deshalb bilden sich mehr Wolken in der Tiefe, Nebel, die, sofern sie starke Spannung zeigen und doch relativ diffus sind gegenüber den compacten, scharf begränzten Wolken des Sommers, schon darauf hinweisen, welche grosse Spannungen in den oberen Regionen der Atmosphäre, in den Wolken herrschen, deren enorme Spannungen sich ja auch direct oft zu erkennen geben.

Aus dem elektrischen Verhalten des Nebels kann, wie bemerkt, auf das der Wolken geschlossen werden, und ausserdem bestätigen auch die Beobachtungen unmittelbar, dass die Wolken wie positive Spannung auf das Elektrometer wirken, so lange kein Regen aus ihnen herabfällt. Dieser Punkt bedarf nun einer besondern Ueberlegung:

Nach den Beobachtungen von Volta, Schübler, Grosse, Dellmann u. A. zeigt das Elektrometer bei Beginn eines Regens, eines Schneefalls gewöhnlich negative Elektricität an, besonders wenn heftige Regengüsse plötzlich beginnen, weniger bei lange anhaltendem Regen. Es kann auch die positive Elektricität bestehen bleiben, wie sie vorhanden ist, ehe es aus einer Wolke zu regnen beginnt; aber dieser Fall ist der seltenere. Es kommt auch bei vorüberziehenden Regen und Schneegestöbern nach Schübler, ebenso wie bei Gewittern, ein rascher Wechsel zwischen beiden Elektricitäten vor. Aehnlich verhält es sich mit der Elektricität der Niederschläge selbst.

Dieser Umstand scheint zwar auf den ersten Blick der Annahme zu widersprechen, dass alle Wolken positiv-elektrisch seien; indessen ist schon früher mehrfach darauf hingewiesen, dass sich das Erscheinen der negativen Elektricität beim Regen wohl erklärt, ohne etwa ursprünglich negative Wolken anzunehmen. Man hatte deshalb ein Interesse, die positive Elektricität der Wolken aufrecht zu erhalten, weil man annahm, dass bei der Verdichtung des Wasserdampfs und durch dieselbe die sich bildenden Nebelbläschen positiv elektrisch würden, welche Annahme, dass nämlich bei der Verdichtung des Wasserdampfs Elektricität erzeugt werde, sich nicht bestätigt hat. So erklärte Schübler das Auftreten negativer Elektricität beim Herabfallen des Niederschlages als etwas Secundäres, bewirkt theils durch elektrische Vertheilung, theils auch durch die von Volta zuerst behauptete Elektricitätserregung bei der Verdunstung der herabfallenden Wassertropfen, wobei, so wie in der Nähe eines Wasserfalls die Luft oft auf weite Strecken hin negative Spannung erhält. Letzteres ist, wenn auch die Elektricitätserzeugung bei der Verdunstung sich nicht bewährt hat, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Faraday's über die Elektricitätserzeugung bei der Reibung von Wassertropfen, auf welche schon Tralles die Elektricität in der Nähe von Wasserfällen anfänglich zurückführen wollte, und Herschel, welcher gleichfalls die positive Elektricität der Wolken aufrecht erhält, findet das Auftreten der

negativen Elektricität beim Regen schon genügend erklärt durch das zuletzt erwähnte Moment.

Mit Rücksicht indessen einerseits auf den Umstand, dass der Regen nicht immer mit negativer Elektricität verbunden ist, anderseits auf einige Beobachtungen über die Anordnung der Elektricität in Wolken kann man noch ein zweites Moment berücksichtigen, welches im Allgemeinen auch schon von Schübler angedeutet wurde, sofern er an die Wirkung der Influenz erinnerte.

Wenn ein Nebelbläschen durch positiv-elektrischen Sauerstoff gebildet wird, so wirkt also, wie man es sich vorstellen kann, Anziehung dieser Spannung vom Centrum des Bläschens aus auf die Wasserhülle; in dieser wird elektrische Vertheilung stattfinden, und so positive Spannung an der äussern Oberfläche des Bläschens herrschen. Diese freie positive Elektricität wird entweichen können, der Bestand des Bläschens hängt nicht direct von ihr ab, sondern davon, dass die positive Spannung im Innern sich nicht sofort ausgleicht mit der angezogenen negativen Elektricität der Wasserhülle; diese Ausgleichung wird aber um so rascher erfolgen, je mehr sich die positive Elektricität von der äussern Oberfläche des Bläschens verliert. Denken wir uns nun eine Wolke, ein Aggregat solcher Nebelbläschen, so werden die Bläschen der äussern Wolkenschicht ihre positive Spannung allmählich abgeben an die weniger stark elektrisirten Lufttheilchen der Umgebung der Wolke, es wird die äussere Wolkenschicht schwächere positive Spannung haben, als der centrale Theil, dessen Spannung sich von den einzelnen Bläschen erst in dem Masse nach der Peripherie begeben wird, wie hier die Spannung sich vermindert, wie hier relativ negatives Verhalten eintritt. Es wird aber bei grosser Differenz zwischen der Spannung im Centrum und an der Peripherie oder zwischen der Spannung in einer mittlern Abtheilung einer Wolkenmasse und der umgebenden auch Influenz vom Centrum auf die Peripherie stattfinden können, die positive Elektricität wird von dem peripherischen Theile der Wolke fort gedrängt werden in die Atmosphäre, und die Peripherie der Wolke, d. h. das

Wasser der Nebelbläschen daselbst wird negativ elektrisirt werden können. Dies muss eine Beschleunigung der Ausgleichung der Spannungen in den Nebelbläschen zur Folge haben, durch welche diese erhalten werden, eine Beschleunigung des Unterganges der Nebelbläschen, Bildung von Tropfen. Solche Tropfen würden aber dann, wenn jene Influenz vom Centrum der Wolke auf die Peripherie merklich stattfand, und unter ihrer Wirkung der Beginn der Auflösung der Wolke zu Regen stattfand, negativ-elektrisch sein; in anderen Fällen, bei Mangel eines starken Spannungsunterschiedes zwischen Centrum und Peripherie der Wolke kann der Regen auch eben so gut positiv-elektrisch sein, und war ein Regen aus obiger Ursache im Anfang negativ, so wird diese negative Elektricität abnehmen, wenn die Wolke abregnet, wenn ihre Spannung im Centrum sich vermindert. Bei diesen verschiedenen Vorgängen kann selbstverständlich die secundäre Elektricitätserregung beim Fall der Regentropfen ihren Einfluss gleichfalls haben. Hiernach würden, wie es in der That der Fall ist, besonders die plötzlich mit grosser Heftigkeit beginnenden Regen, die Gewitterregen, negativ-elektrisch sein müssen, weniger bei längerem Anhalten, und positiv-elektrisch alle langsamer erfolgenden Niederschläge aus diffuseren Wolken und Nebelmassen, so wie auch der Thau. (Auf früher vielfach erörterte Beziehungen der Elektricität beim Niederschlage des Thaus gehe ich nicht weiter ein.)

Auf folgende Beobachtungen bezieht sich wesentlich die vorstehende Ueberlegung. Mehre Beobachter haben an einzelnen peripherischen Theilen von Wolken negative Spannung beobachtet, während die Wolke im Ganzen, wenn dieselbe aus grösserer Ferne wirkte, sich positiv verhielt. Schon Hube wollte negative Spannung am Rande der Wolken aus der Reibung herleiten, die bei der Bewegung der Wolke durch die Luft stattfindet. Nach Palmieri sind dickere Wolken, Regenwolken und Gewitterwolken, im Centrum positiv, an der Peripherie von einem negativen Gürtel umgeben. Dellmann fand dies bestätigt. Nach Dellmann's Beobachtungen ist im Widerspruch gegen die durch

scheinbare Analogieen gestützte, aber unbegründete Annahme von Gay-Lussac, wornach die Spannung einer Wolke wesentlich nur an der Peripherie herrschen sollte, die positive Spannung im mittleren Theile der Wolke stärker, als die negative Spannung des peripherischen Theiles.

Verminderung der (positiven) elektrischen Spannung einer Wolke beschleunigt die Auflösung der Wolke in Regen, sofern es die Ausgleichung der Spannungen, durch welche die Nebelbläschen gebildet und erhalten werden, beschleunigt. Je nach der Stärke der Spannung einer Wolke und nach dem Feuchtigkeitszustande der umgebenden Atmosphäre wird die elektrische Spannung der Wolke sich mehr oder weniger allmählich durch Ausbreitung verlieren oder durch plötzliche Entladungen gegen andere Wolkenmassen oder gegen die Erdoberfläche, nachdem zuerst starke Influenz stattgefunden hat. Zwischen Gewitterwolken und anderen Wolken besteht kein anderer, wesentlicher Unterschied, als der, dass in jenen besonders starke Spannung herrscht, und die Bedingungen zur allmählichen Ableitung der Elektricität vermöge grosser Trockenheit der Luft sehr ungünstig sind: letzteres ist da, wo eine Wolke sich rasch bildet, um so mehr der Fall, je mächtiger und je rascher diese Wolke entsteht, nämlich je stärkere positive Spannung unter rascher Verminderung der relativen Feuchtigkeit verdichtend auf den Wasserdampf wirkt. Im Sommer entstehen oft in dieser Weise sehr rasch starke Wolken, dies bedingt zugleich die zur Isolirung der Spannung in dieser Wolke nöthige Austrocknung der Atmosphäre, besonders, wenn der Verdunstungsprocess nicht mehr auf seinem Maximum ist, und keine Winde wehen; solche Wolken werden oder sind dann Gewitterwolken. Die Gewitterwolken sind nicht deshalb stark elektrisch, weil bei rascher Condensation von Wasserdampf viel Elektricität erzeugt wird, was Kämtz und Schübler zuerst aussprachen, als man anfing, die Elektricität aus der Meteorologie zu verdrängen (während man in neuerer Zeit, nachdem sich eine Elektricitätserzeugung bei der Condensation von Wasserdampf nicht bewährt hat, sich meistens nur sehr unbestimmt über den Ursprung

der Gewitter-Elektricität ausgesprochen hat), sondern in Folge starker elektrischer Spannung in der Atmosphäre in Folge des Vorhandenseins oder der Zuführung stark positiv elektrischen Sauerstoffs entsteht in der an Wasserdampf reichen Luft rasch eine Wolke mit starker Spannung, wobei natürlich die Wirkung einer Temperaturerniedrigung nicht verkannt zu werden braucht; aber allerdings ist auch nach unserer Ansicht die Bildung der Gewitterwolke als solcher durch elektrische Spannung nicht qualitativ und nicht wesentlich verschieden von der Bildung anderer Wolken.

Es giebt Uebergänge von den gewöhnlichen Wolken, deren elektrische Ladung sich nicht in auffallender Weise bemerklich macht, zu den eigentlichen Gewitterwolken, Wolken, aus denen Platzregen erfolgen, Wolken, die man an den Rändern leuchtend gesehen hat, zwischen denen man schwächere Entladungen ohne Donner beobachtet hat. Nach dem oben Bemerkten tragen alle Wolken mit starker Spannung im mittleren Theile, wenn dieselbe vertheilend auf die Peripherie wirkt, so dass diese negativ elektrisirt wird, eben damit die Ursache ihrer baldigen und zwar plötzlichen Auflösung in Regen in sich. Plötzliche Entladungen, plötzlicher Durchbruch von Spannungen aus dem Innern der Wolke, müssen eine Beschleunigung der Verwandlung der Nebelbläschen in Tropfen bedingen, und bezüglich der bekannten Verstärkung des Regens unmittelbar nach dem Blitz stehe ich gleichfalls nicht an, die alte Ansicht, wie sie an der oben citirten Stelle Saussure andeutete, wieder aufzunehmen, dass eben die elektrische Entladung den verstärkten Regen zur Folge hat und bedingt. Wenn es aus einer Gewitterwolke blitzt, ohne dass es daraus regnet, so hat das schon Hube gewiss ganz richtig dahin gedeutet, dass dann die Spannung der Wolke übermässig gross ist, grösser als zur Zusammenhaltung des Wassers in der Form von Nebelbläschen nothwendig ist, und ein Theil der Spannung sich erst entladen kann, bevor die Nebelbläschen in grösserer Masse zu Tropfen znsammenzufliessen genöthigt sind. Dass auch ein Nebel, kurz bevor er sich in Tröpfchen umzugestalten beginnt, seine positive Spannung allmählich ver-

liert, hat schon Achard beobachtet: der Verlust an positiver Spannung in Wolken, Nebeln kündigt den Uebergang in Regen, in Niederschlag an, weil dieser durch jenen bedingt ist.

Sehr richtig hat, wie Herschel in Erinnerung bringt, schon Eeles im Jahre 1752 hervorgehoben, dass man den einzelnen kleinsten Bestandtheilen einer Wolke gar nicht eine bedeutende elektrische Spannung zuzuschreiben brauche, um die enormen Spannungen zu erklären, die unter Entladung einer grossen Zahl jener elektrisirten Elemente plötzlich an einzelnen Stellen hervorbrechen. Die Ueberlegung, welche Eeles anstellte, soll hier nicht wörtliche Geltung haben, sie ist aber leicht in eine andere Form zu übertragen. Nimmt man an, dass 1000 jener kleinsten Bestandtheile einer Dunstmasse sich zu einem Wasser-Kügelchen vereinigen, und giebt man jedem dieser Elemente nur eine sehr geringe Spannung, so wird die Oberfläche 100 mal grösser, als die eines Elementes war, die Elektricitätsmenge des Kügelchens ist aber die 1000fache von der eines Elementes, folglich die Spannung auf der Oberfläche des Kügelchens die 10fache von der Spannung, die auf dem einzelnen Element herrschte. Solcher Kügelchen fliessen dann wieder viele zusammen, um Tröpfchen zu bilden u. s. f. Das Ergebniss einer solchen Rechnung wird aber noch viel schlagender, wenn man von hohlen zartwandigen Nebelbläschen ausgeht, die elektrisirt sind, denn von solchen müssen sehr viele erst zusammenfliessen, um nur ein solides Wasserkügelchen zu bilden, welches die gleiche Oberfläche besitzt, wie ein Bläschen.

Ganz unberührt blieb bisher die Frage nach dem Ursprung der positiven Elektricität des atmosphärischen Sauerstoffs.

Zu wie vielen Vermuthungen und Untersuchungen die Frage nach dem Ursprunge der atmosphärischen Elektricität von den Zeiten ihrer Entdeckung an Veranlassung gegeben hat, ist bekannt. Das Interesse an der Frage nahm aber allmählich ab, wie die Elektricität als mitwirkendes Moment aus der Meteorologie verdrängt wurde, und schwierig, wie

die Frage ist, will sich Niemand gern mit ihr befassen: bezeichnend ist es wohl, wenn Riess in seiner Lehre von der Reibungselektricität unter Verwerfung des früher zur Beantwortung Vorgebrachten von den Meteorologen weitere Untersuchungen verlangt, Schmid dagegen in seinem Lehrbuch der Meteorologie (welches von der atmosphärischen Elektricität so wenig, als nur irgend möglich, Notiz nimmt) dieses Verlangen als ein für die Meteorologie höchst unbilliges zurückweist. In welcher Weise Lamont die ganze Frage nach dem Ursprung der atmosphärischen Elektricität zum Verschwinden bringen wollte, wurde oben schon erwähnt.

In Schriften früherer Zeit findet man auch wohl den Standpunkt eingenommen, die Atmosphäre sei positiv-elektrisch, so wie das Meer salzig sei, nach dem Ursprung frage man nicht weiter. Wenn aber fortwährend Verluste an positiver Spannung der Atmosphäre stattfinden, und doch die Spannung, mit Schwankungen, constant bleibt, so muss ein Ersatz stattfinden, und wenn zur Wolkenbildung Sauerstoffmassen von stärkerer Spannung, Antozon-Massen nothwendig sind, die allmählich abklingen, ihre Spannung verlieren an andere Massen, so müssen positiv-elektrische Sauerstoffmassen fortwährend erzeugt werden und wiederum fortwährend positive Spannung der Atmosphäre verloren gehen. Dass fortwährend in höherm oder geringerm Masse, je nach dem Feuchtigkeitszustande der unteren Luftschichten und der Erdoberfläche, und daher auch nach Oertlichkeit in verschiedenem Masse positive Elektricität aus der Atmosphäre in die Erde abströmt, kann keinem Zweifel unterliegen.

Wo positive Spannung entsteht, muss auch negative Spannung entstehen, wo positiv-elektrischer Sauerstoff entsteht, entsteht auch negativ-elektrischer Sauerstoff. Bei der Frage nach der Ursache der Elektrisirung des atmosphärischen Sauerstoffs handelt es sich zunächst darum, wo diese Ursache zu suchen sei, ob in der Atmosphäre selbst oder an der Erdoberfläche.

Dass in der Atmosphäre Ursachen der Elektricitätsre-

gung, der Elektrisirung des Sauerstoffs gegeben sein können und sind, ist nicht in Abrede zu stellen.

In früherer Zeit meinte man, es werde bei der Reibung der ungleich warmen Luftmassen an einander Elektricität erzeugt, wobei die oberen kälteren Schichten der Luft positiv, die unteren negativ würden: Riess bemerkt, dass der Beweis nicht geliefert sei, dass auf die genannte Weise überhaupt Elektricität erregt werde.

Dagegen findet sicher auf andere Weise Polarisation des Sauerstoffs, Erzeugung von positiv- und negativ-elektrischem Sauerstoff innerhalb der Atmosphäre statt, was, obwohl es zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage nach der Quelle des fortwährenden Ersatzes positiver Elektricität im Allgemeinen Nichts beitragen kann, doch an dieser Stelle erörtert werden mag.

Gehen wir von einem gegebenen Zustande der Atmosphäre aus, in welcher Wolken vorhanden sind, so ist es zweifellos, dass durch die elektrische Spannung einer Wolkenmasse andere Bestandtheile der Atmosphäre durch Influenz elektrisirt werden können. Wird auf diese Weise atmosphärischer Sauerstoff polarisirt, so muss Ozon und Antozon entstehen. Dass das Ozon in der Atmosphäre vorkommt und daselbst unter dem Einfluss von Wolken mit starker Spannung entsteht, ist bekannt, und nach den im zweiten Theil des ersten Abschnitts mitgetheilten Untersuchungen über die Bildung der Untersalpetersäure, resp. Salpetersäure durch Verbindung des atmosphärischen Stickstoffs mit Ozon und Antozon bei Gegenwart von Wasserdampf, kann auch darüber kein Zweifel sein, dass unter dem vertheilenden Einfluss stark-elektrischer Wolken, wie der Gewitterwolken, neben Ozon auch Antozon entsteht, denn der aus solchen Wolken herabfallende Regen enthält nach den bekannten Beobachtungen v. Liebig's stets merkliche Mengen von Salpetersäure[1]). In der Nähe von Gewitterwolken fand Schönbein

[1]) Nach neueren Untersuchungen enthält, wie Liebig (die Chemie und ihre Anwendung auf Agricultur und Physiologie. 7. Aufl. I. p. 317) mittheilt, nicht bloss Gewitterregenwasser, sondern auch anderes Re-

den stärksten Ozongehalt; mit der Höhe über der Erdoberfläche nimmt der Ozongehalt der Atmosphäre zu und zeigt auch in der Beziehung einen mit dem der atmosphärischen Elektricität übereinstimmenden Gang, dass im Allgemeinen im Winter ein stärkerer Ozongehalt, als im Sommer in den gewöhnlich untersuchten tieferen Luftschichten angetroffen wird. Im Ganzen sind indessen die Beobachtungen über den Ozongehalt der Atmosphäre noch sehr unvollkommen [1]).

genwasser Salpetersäure, was vollkommen in Uebereinstimmung mit den hier erörterten Thatsachen ist: dass die im Regenwasser enthaltene Salpetersäure stets auf dieselbe Weise gebildet ist, wie in dem Versuche von Cavendish, wie derselbe oben (1. Abschnitt) analysirt wurde, wird keinem Zweifel unterliegen.

[1]) Wenn innerhalb der Atmosphäre durch Influenz von stark elektrischen Wolken neben Ozon auch Antozon erzeugt wird, wenn dieses Antozon im Verein mit Ozon den Stickstoff zu oxydiren vermag, so kann man erwarten, dass das z. B. aus Gewitterwolken herabfallende Wasser auch Wasserstoffsuperoxyd enthalte (vergl. die im 1. Abschnitt unter II. mitgetheilten Untersuchungen): ich besitze hierüber bis jetzt keine Beobachtungen. Schönbein aber hat in der Schrift: „Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege“ p. 120 Beobachtungen über das Verhalten von Gewitterregenwasser mitgetheilt, welche vielleicht auf einen Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd zu beziehen sein möchten. Wasser, welches zu Anfang eines Gewitters gefallen war, zersetzte Jodkaliumlösung nicht für sich allein, wohl aber bei Ansäuern mit wenig verdünnter Schwefelsäure. Es wurde oben ausführlich erörtert, dass zu den oxydirenden Substanzen, welche unter den genannten Umständen das Jodkalium zersetzen, auch das Wasserstoffsuperoxyd gehört. Setzt man völlige Reinheit der als Reagens angewendeten Jodkaliumlösung voraus, so möchte bei jenem Gewitterregenwasser wohl nur noch salpetrige Säure, und zwar ein salpetrigsaures Salz in Frage kommen können ausser Wasserstoffsuperoxyd. Mit Rücksicht auf einige neuere Angaben von Schönbein, mit Rücksicht ferner auf das, was oben über die Entstehung der Salpetersäure bei Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs durch elektrisirten Sauerstoff, bei der zuerst Untersalpetersäure gebildet wird, mitgetheilt wurde, und mit Rücksicht endlich darauf, dass Ammoniak in der Atmosphäre enthalten ist, möchte man geneigt sein, die unter den genannten Umständen auftretende oxydirende Wirkung jenes Gewitterwassers auf kleine Mengen von salpetrigsaurem Ammoniak zurückzuführen. Allein es konnte wohl die oxydirende Wirkung jenes Wassers nicht ausschliesslich von salpetrigsaurem Ammoniak

Wenn nun dem Antozon, welches z. B. durch die Wirkung einer grössern Gewitterwolke erzeugt wird, so weit es

herrühren, weil dasselbe nach theilweiser Verdampfung unter Sieden noch ebenso wirkte, wie ursprünglich: eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd verträgt ziemlich starkes Eindampfen auf dem Wasserbade ohne Zersetzung. Indessen bin ich natürlich weit entfernt, durch diese Bemerkungen den in Zukunft anzustellenden Versuchen vorgreifen zu wollen.

Ich kann aber bei dieser Gelegenheit nicht umhin, zu bemerken, dass ich mit Rücksicht und unter Hinweisung auf einige oben mitgetheilte ganz bestimmte Beobachtungen nicht in dem Masse von der Allgemeinheit der Bildung und des Vorkommens von salpetrigsaurem Ammoniak in der Natur überzeugt bin, welche Schönbein in neuester Zeit glaubt annehmen zu dürfen. Ich habe oben gezeigt, dass die Reaction, aus welcher man glaubte, auf die Gegenwart von salpetriger Säure schliessen zu dürfen, dass die oxydirende Wirkung, welche auf diese Säure bezogen wurde, nicht genügt zum Nachweis, weil das Wasserstoffsuperoxyd unter den gleichen Umständen oxydirend auf Jodkalium wirkt, und dass bei kleinen Mengen eine Verwechselung wohl möglich ist, während auf der andern Seite aus den oben mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, dass wahrscheinlich das Wasserstoffsuperoxyd in kleinen Mengen sehr verbreitet vorkommt. Der directe Nachweis von Ammoniak in einer Flüssigkeit, aus deren oxydirender Wirkung allein man auf salpetrige Säure schliessen will, beweist hier Nichts, denn das Ammoniak kommt so verbreitet in der Natur vor, die Quellen von Ammoniak z. B. für die Atmosphäre aus der Verwesung stickstoffhaltiger Verbindungen sind so zahlreich vorhanden, dass an eine Bildung von Ammoniak direct aus dem Stickstoff der Luft nicht sofort gedacht zu werden braucht. Es ist oben gezeigt worden, dass bei Gegenwart von Wasser der Stickstoff der Luft durch elektrisirten Sauerstoff, durch Ozon und Antozon im Verein, zu Untersalpetersäure oxydirt wird, aus welcher Salpetersäure und salpetrige Säure entstehen können und bei Gegenwart tropfbaren Wassers entstehen. Ammoniak wird dabei nicht gebildet, wohl aber kann dasselbe, aus anderer Quelle stammend, zugegen sein, und so kann salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak entstehen, und auf solche Weise entstandenes Nitrat und Nitrit will ich natürlich keineswegs als möglicher Weise sehr verbreitet vorkommend leugnen. Im Gegentheil: in den obern Regionen der Atmosphäre findet vermöge der daselbst möglichen Polarisation des Sauerstoffs wahrscheinlich fortwährend Oxydation von atmosphärischem Stickstoff statt, wobei hauptsächlich Salpetersäure entsteht, aber auch kleine Mengen salpetriger Säure, sofern dieselbe nicht durch Ozon weiter oxydirt wird,

nicht bei der Oxydation des Stickstoffs zum Verschwinden kommt, eine Bedeutung zugeschrieben werden soll für Aufrechterhaltung positiver Spannung in der Atmosphäre, für die Möglichkeit fernerer Wolkenbildung, so muss zugleich gezeigt werden, dass das neben dem Antozon erzeugte Ozon aus der Atmosphäre weggenommen wird, denn das Ozon wirkt der Anziehung des Wasserdampfs durch Antozon entgegen und gleicht sich mit demselben aus. Sofern nun in der Luft Substanzen suspendirt sind, welche sich leicht oxydiren, mit dem Ozon leicht chemische Verbindung eingehen, wird in der That das Antozon übrig bleiben und seine Anziehung auf den Wasserdampf geltend machen können. Man schreibt allgemein dem Ozon in der Atmosphäre die Bedeutung zu, dieselbe von gewissen oxydirbaren Substanzen, den Thieren schädlichen organischen Stoffen zu reinigen. Dann also gewährt in jeder Beziehung der Versuch, in welchem ein Luftstrom elektrisirt, dann durch eine desozonisirende Substanz, dann durch Wasser (oder durch beides zugleich) geführt wird, ein Bild von den Vorgängen bei Vorhandensein einer Gewitterwolke. Sofern in derselben Spannung herrscht, erzeugt sie in der Umgebung Ozon und Antozon; sofern sie aber sich entladet, wird diese Wirkung geschwächt, wohl aber wird der Blitz, wo er terrestrische Objecte trifft, in diesen momentan wieder sehr starke Spannungen erzeugen, bis er in den Erdboden abge-

resultiren können, und dass dem so ist, scheint durch das erwähnte Vorkommen der Salpetersäure in jedem Regenwasser bestätigt zu werden. Dass aber auch Ammoniak zugleich aus dem atmosphärischen Stickstoff direct gebildet werde, das muss ich nach meinen Beobachtungen bezweifeln und vielmehr annehmen, dass das Ammoniak, welches sich mit jenen Säuren in der Atmosphäre verbinden kann, von der Erdoberfläche, von dem innerhalb und ausserhalb der thierischen Organismen stattfindenden Verwesungsprocess stickstoffhaltiger Verbindungen herstammt. Für die Ernährung der Pflanzen hat jedenfalls jene Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs durch Ozon und Antozon dieselbe wichtige Bedeutung, welche Schönbein der von ihm angenommenen directen Bildung von Ammoniaknitrit zuschreibt, ebenso für die Salpeterbildung.

leitet ist, und diese Spannungen werden wieder polarisirend auf den Sauerstoff nahe der Erdoberfläche wirken.

Auf diese Weise entsteht das Ozon, welches da wahrgenommen wird, wo der Blitz in terrestrische Objecte, Häuser u. s. w. eingeschlagen hat, und dass auch dabei zugleich Antozon entsteht, das ist durch eine grosse Zahl früherer Beobachtungen bewiesen. Sehr oft nämlich hat man in den Häusern, in den Räumen, in deren Nähe der Blitz einschlug, und in denen jener „Schwefelgeruch“ oder „Phosphorgeruch“, wie man den Ozongeruch früher nannte, wahrgenommen wurde, zugleich einen dicken weissen Qualm erscheinen gesehen, der hie und da auch wohl als Ozonqualm bezeichnet wurde. Es war dies nicht etwa Rauch in Folge von Zündung durch den Blitz, denn in alle den Beschreibungen, in denen ich diesen Nebel als eine Merkwürdigkeit notirt finde, ist von einem Brand nicht die Rede, und wäre jener Qualm eine so gewöhnliche Erscheinung gewesen, deren Ursache so klar zu Tage gelegen hätte, so würde von demselben in solchen Berichten natürlich keine Notiz genommen worden sein. Nun ist zwar der von brennenden Körpern aufsteigende Qualm, von den suspendirten Verbrennungsproducten und Kohle abgesehen, auch ein Antozonnebel, wie der vom Phosphor aufsteigende; aber jener in der Nähe von Blitzschlägen beobachtete Qualm oder Nebel ist speciell derselbe Antozonnebel, welcher im elektrisirten Luft- oder Sauerstoffstrom erscheint beim Zusammentreffen mit Wasserdampf, die Erzeugungsart des Antozons ist in beiden Fällen ein und dieselbe.

In Reimarus' Buche vom Blitze findet sich eine grosse Zahl von Fällen verzeichnet, in denen der Nebel erwähnt wird, z. B. p. 127, p. 130, p. 131, p. 155, p. 211, p. 240 (der Qualm wird mit Tabacksrauch verglichen!). Von besonderm Interesse ist es, dass auch Schönbein selbst zwei Blitzschläge erlebte, bei denen die Erzeugung des Antozonnebels zu beobachten war. Der Blitz schlug in den Thurm einer Kirche, in deren Nähe sich Schönbein befand; beim Eintritt in die Kirche bemerkte er den Ozongeruch, und die ganze Kirche war mit bläulichem Dunste

erfüllt. In einem spätern Falle hatte es 150 Schritte von Schönbein's Wohnung entfernt auf einer Brücke eingeschlagen; unmittelbar nach erfolgtem Schlage war die ganze Wohnung mit einem stechenden Qualm erfüllt [1]).

Wenn nun schon die Spannungen, welche durch einen einzelnen Blitzschlag an der Erdoberfläche momentan noch in terrestrischen Objecten erzeugt werden, so stark polarisirend auf den Sauerstoff wirken, dass Antozonnebel erzeugt werden, die z. B. den ganzen Raum einer Kirche erfüllen, wie solche Fälle auch von Reimarus berichtet sind, so kann man wohl schliessen, dass die Spannungen, welche vor dem Blitzschlage an einzelnen Stellen der Wolke herrschen, grosse Massen von Ozon und Antozon in den oberen Regionen der Atmosphäre erzeugen können. Da die polarisirende Wolke positiv ist, so kann und wird ein Theil des erzeugten Ozons sich mit der positiven Spannung der Wolke neutralisiren.

Wie sich von selbst versteht, stellen die auf diese Weise durch die Spannung einer Wolke erzeugten Antozonmassen immer nur einen Bruchtheil der Spannung, die die Wolke besass, dar, die um eben so viel an Spannung dabei eingebüsst hat; es handelt sich also nicht um Vermehrung der vorhandenen Spannung, nicht um Ersatz für verschwindende Spannung, sondern nur wiederum um einen Rest derjenigen, von der wir ausgingen, und deren Ursprung erklärt werden soll.

Aber von localer Bedeutung könnte es doch vielleicht sein, wenn eine Wolke mit starker Spannung ihre Elektricität durch Influenz zum Theil in der Form von Antozon, d. h. von Sauerstoff mit relativ starker Spannung im Gegensatz zu einer sich weithin ausbreitenden und daher für einzelne Massen schwachen Spannung, zurücklässt; denn, wenn die Spannung des Antozons zusammenbleibt, so würde dadurch die Möglichkeit zu neuer Wolkenbildung, die Möglichkeit zu einer periodisch sich wiederholenden Wolkenbildung an einem Orte gegeben sein können, die freilich

[1]) Schönbein in Poggendorff's Annalen. 1840. Bd. 50. p. 631.

auch auf andere Weise gedacht werden kann, bei der jenes Moment sich aber vielleicht betheiligen könnte. Ich habe hierbei die periodisch sich wiederholenden Gewitter im Auge, welche in gewissen Thälern beobachtet werden, wenn ein Mal ein stärkeres Gewitter in ihnen stattgefunden hat, und keine Winde wehen: schon Volta, welcher solche periodische Gewitter in Thälern am Comer-See beobachtete, vermuthete, es hinterlasse das eine Gewitter eine zur fernern Gewitterbildung geeignete Modification der in dem Thale eingeschlossenen Luft, und Configliachi fand an ähnlichen Localitäten an heiteren Tagen die elektrische Spannung dann viel bedeutender, als gewöhnlich, wenn am Tage vorher ein Gewitter sich daselbst aufgehalten hatte.

Sollte sich nun auch herausstellen oder wollte man annehmen, dass bei der Reibung der Luftschichten Elektricität erregt werde, so müsste dann doch positive und negative Elektricität in gleicher Menge in der Atmosphäre entstehen, und der constante positiv-elektrische Zustand des atmosphärischen Sauerstoffs könnte wohl auf diese Weise nicht erklärt werden. An andere Arten der Elektricitätserzeugung im Innern der Atmosphäre, die hier etwa zu berücksichtigen wären, kann vorläufig wenigstens nicht gedacht werden. So werden wir sehr entschieden auf die Erdoberfläche hingewiesen, als auf den Ort, von wo aus der Atmosphäre positive Spannung zufliessen muss. Bei diesem Schluss gerathen wir nicht etwa in Widerspruch mit der oben erwähnten Ansicht, dass in die Erde auch positive Spannung aus der Atmosphäre abgeleitet werde, von plötzlichen stärkeren Entladungen abgesehen, weil, wie schon von vorn herein wahrscheinlich ist, der Vorgang, durch welchen an der Erdoberfläche für die Atmosphäre positive Elektricität resultirt, weder zu jeder Zeit, noch an jedem Ort mit der gleichen Intensität stattfinden wird. Ist an der Erdoberfläche der Ursprung der atmosphärischen Elektricität zu suchen, so wird von vorn herein die bei weitem wahrscheinlichste Vermuthung die sein, dass dabei die Erdoberfläche oder der Erdoberfläche angehörige Körper die negative Elektricität aufnehmen, der Atmosphäre allein positive Elektricität zufliesst.

In dieser Weise hat man sich im Allgemeinen in der That schon seit langer Zeit das Zustandekommen der Elektrisirung der Atmosphäre vorgestellt. Ein Vorgang ist es zunächst, welchen man wegen der Allgemeinheit und Grossartigkeit, mit der derselbe an der ganzen Erdoberfläche, verschieden im Masse nur nach Zonen, Oertlichkeit, Jahreszeit und Tageszeit, unausgesetzt stattfindet, als muthmassliche Ursache der Elektrisirung in Erwägung ziehen kann und auch oft in Erwägung gezogen hat: der Process der Verdunstung.

Volta, Saussure, Beccaria behaupteten, wie bekannt, zuerst auf Grund von Versuchen, dass bei der Verdampfung von Wasser der Behälter desselben negativ-, der Wasserdampf positiv-elektrisch werde, und man verallgemeinerte den Satz auch dahin, dass jede Veränderung des Aggregatzustandes mit Elektricitätserzeugung verbunden sei. Die positive Elektricität der Atmosphäre schien also offenbar von den grossen Massen von Wasserdampf herzustammen, welche unaufhörlich von den Meeren, Seen, Flüssen, so wie auch vom Lande, von der Vegetation in die Atmosphäre strömen. Diese Meinung wurde auch nicht erschüttert, als später (1825) Pouillet fand, dass zwar bei der Verdampfung reinen Wassers keine Elektricität erzeugt werde, wohl aber bei der Verdampfung wässriger Lösungen, und dass allerdings grade bei der Verdampfung von Salzlösungen, und aus solchen, wenn auch mehr oder weniger verdünnt, stammt ja alles meteorische Wasser, der Dampf positiv-elektrisch wird. Pouillet erklärte somit ebenfalls die Verdampfung hauptsächlich von den grossen Wasserflächen auf der Erde und von den Pflanzen für die Quelle der positiven Elektricität der Atmosphäre. Trotz der sogleich zu erwähnenden gegentheiligen Ergebnisse späterer Versuche ist Pouillet's Ansicht nicht allgemein aufgegeben, wie daraus hervorgeht, dass Herschel in dem schon citirten Abriss der Meteorologie dieselbe für richtig hält.

In Pouillet's, so wie in den früheren Versuchen waren Wasser oder Lösungen bei erhöheter Temperatur aus metallenen Gefässen rasch verdampft worden: Reich und

Gaugain fanden nun zwar Pouillet's Versuche bestätigt, zugleich aber auch, dass nicht der Process der Verdampfung die Ursache der Elektricitätserzeugung sei, sondern vielmehr Reibung der Flüssigkeitstheilchen an der Wand des Gefässes oder Reibung der heterogenen Theilchen der Lösung an einander. Nur beim Sieden der Flüssigkeit beobachtete Reich diese Elektrisirung des Wasserdampfs und des Behälters, bei langsamer Verdampfung bei niederer Temperatur beobachteten Reich und Riess gar keine Elektricitätsentwicklung. So ist denn die in jenen Versuchen stattfindende Elektricitätserzeugung, bei welcher, wie Pouillet fand, auch die Beschaffenheit der Lösung, ob alkalisch oder sauer, bestimmend ist für die Art der Elektricität, die der Dampf erhält, im Princip dieselbe, welche Armstrong und Faraday weiter verfolgten und welche bei der Hydroelektrisirmaschine stattfindet, deren Wirksamkeit weder auf Dampfbildung noch auf Dampfverdichtung, sondern auf Reibung des Wasserdampfs und des verdichteten oder in der Verdichtung begriffenen Dampfes, des Schwadens, beruhet. Als man noch vermuthete, es handle sich in der Armstrongschen Maschine um Elektricitätserregung durch Verdampfung oder durch Condensation des gebildeten Wasserdampfs, machte man Anwendung auf die atmosphärische Elektricität, wie man ja namentlich wollte die Elektricität des Gewitters gern aus rascher Condensation erklären. Aber auch von dem wahren Princip jener Maschine, wie es sich durch Faraday's Untersuchungen herausstellte, Reibung der Wassertheilchen, macht man Anwendung auf die atmosphärische Elektricität, so Mohr bei Gelegenheit seiner Theorie vom Hagel, was sich aber gleichfalls wohl schwerlich durchführen lässt.

Es sind in der That alle die früheren Versuche zur Erklärung der Elektrisirung der Atmosphäre mit positiver Elektricität als vollkommen gescheitert zu betrachten.

Wir setzen an die Stelle der Frage nach dem Ursprung der atmosphärischen Elektricität die Frage nach dem Ursprung von Antozon in der Atmosphäre, von positiv-elektrischem Sauerstoff. Durch Schönbein's und die im zweiten

Abschnitt mitgetheilten Untersuchungen ist nun bewiesen worden, so weit ein so allgemeiner Satz durch eine immerhin beschränkte Anzahl von zweifellosen Fällen, die aber doch typisch dastehen, bewiesen werden kann, dass mit jedem Oxydationsprocesse in atmosphärischer Luft eine Polarisation des Sauerstoffs verbunden ist, oder dass die Polarisation des atmosphärischen Sauerstoffs dem Oxydationsprocesse voraufgeht, sowohl den langsamen Oxydationen, wie den raschen Verbrennungen, sowohl den Oxydationen unorganischer, wie denen organischer Substanzen.

In den bei weitem meisten Fällen verbindet sich der oxydirbare Körper, welcher entweder bei niederer Temperatur unter Mithülfe des Wassers oder für sich allein in höherer Temperatur die Polarisation des Sauerstoffs bewirkt, mit dem Ozon allein, mit dem negativ-elektrischen Sauerstoff, während das positiv-elektrische Antozon dem Wasser überlassen bleibt, welches entweder in tropfbarem Zustande, oder als Wasserdampf zugegen ist, oder später hinzutritt, und mit dem Antozon Nebel bildet. Zum Antozon haben nur wenige Körper Verwandtschaft, Oxydation ist zwar nicht immer, aber, wie sich vollkommen sicher übersehen lässt, in den bei weitem meisten Fällen identisch mit Verbindung mit Ozon, und unter denjenigen Substanzen, die zum Antozon stärkere Anziehung haben, ist das Wasser die einzige, welche allgemein verbreitet ist. Nun aber findet bei dem Antozon jenes oben erörterte sogenannte Abklingen statt, vermöge welches sich die Spannung der Sauerstofftheilchen, die zur Oxydation des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd nöthig ist, leicht so weit vermindert, dass diese Verbindung nicht mehr zu Stande kommen kann: in diesem Zustande bleibt das Antozon frei, gelangt nicht in chemische Verbindung, besitzt nun aber noch Spannung, Anziehung zum Wasser, um Wasserdampf zu Nebelbläschen verdichten zu können, sei es ohne, oder ohne der Stärke der Verdichtung entsprechende Mitwirkung einer Temperaturerniedrigung, bei noch vorhandener stärkerer Spannung des Antozons, oder unter Mitwirkung der Reduction der Temperatur unter den Thaupunkt: das sogenannte Abklingen des Antozons in at-

mosphärischer Luft ist nichts Anderes, als Ausbreitung der positiven Elektricität einer neu entstandenen Antozonmasse an weniger oder nicht elektrisirte Gas-, Sauerstofftheilchen, wodurch die betreffende Luftmasse im Ganzen positive Spannung erhält unter Verschwinden des Antozons, sofern man damit nur den ursprünglichen Zustand stärkerer Spannung, wie er unmittelbar nach der Erzeugung, nach stattgehabter Polarisation vorhanden ist, bezeichnen will.

An der Erdoberfläche finden nun ununterbrochen unter dem Einfluss des Lichtes, der Wärme und der Feuchtigkeit langsamere und raschere Oxydationsprocesse im grossartigsten Masse statt, und sofern geschlossen werden darf, dass dieselben wenigstens zum bei weitem grössten Theile nach dem Muster derjenigen erfolgen, die wir bisjetzt näher kennen, die oben erörtert wurden, so liefern diese Oxydationsprocesse positiv-elektrischen Sauerstoff in die Atmosphäre, oder vielmehr sie bestehen darin, dass die Körper, welche verbrennen, sich unter Polarisation des neutralen Sauerstoffs den negativ-elektrischen Sauerstoff aus der Atmosphäre herausziehen, den positiv-elektrischen, das Antozon übrig lassen, welches immer nur zu einem sehr geringen Theil Wasserstoffsuperoxyd bilden wird, der Hauptsache nach in der Atmosphäre sich verbreitet, die damit ihre constante positive Spannung erhält: die Bedeutung dieses Antozons ist keine geringe, ist in dem grossen Haushalt der Natur wohl nicht kleiner, als die des Ozons, welches von jenem getrennt wurde, um chemische Verbindungen an der Erdoberfläche zu bilden, Bedingung des Lebens auf der Erdoberfläche: jenes Antozon in der Atmosphäre bedingt die Möglichkeit der Nebelbläschen-, der Wolkenbildung, deren Bedeutung für den grossen Kreislauf des Wassers, welcher so, wie er stattfindet, gleichfalls Bedingung des Lebens auf der Erdoberfläche ist, zu Tage liegt.

Ein Stück Phosphor mit seiner nächsten Umgebung von atmospärischer Luft und Wasser, in welcher dasselbe langsam verbrennt, ist ein Bild von der Erde mit ihrer Atmosphäre und den oxydirbaren Körpern nebst Wasser an ihrer Oberfläche: die weissen Nebel, die sich vom Phosphor er-

heben, sind, von suspendirten festen Theilen abgesehen, nicht blos chemisch dasselbe, was die Nebel und Wolken in der Atmosphäre sind, sondern auch die Enstehungsart dieser Wolken ist in beiden Fällen die gleiche.

Es sind nun aber in dieser meiner Ansicht nicht etwa die bei ihrem Entstehen für uns wohl auffallendsten, greifbarsten Antozonnebel zunächst gemeint, nicht etwa Rauch und Qualm aus Kaminen, aus Vulcanen und dgl. habe ich im Auge, überhaupt zunächst nicht sowohl die zeitlich und local beschränkten, nicht die durch Menschenhand eingeleiteten raschen Verbrennungsprocesse, welche in dem grossen Haushalt der Natur schwerlich verrechnet sind, obwohl derartige Verbrennungen und die bei ihnen sich entwickelnden Antozonnebel unter gewissen Umständen, an einzelnen Oertlichkeiten allerdings auch in Betracht kommen, wovon unten. Es sind vielmehr wesentlich die langsamen, im Kleinen für uns oft unmerklichen, durch die grosse Masse und Ausdehnung des Kleinen und Unscheinbaren aber höchst grossartigen Oxydationsprocesse gemeint, die Verwesungsprocesse von Allem dem, was das Pflanzenreich zusammensetzt, producirt. Das ganze ungeheuere Material, welches in der Pflanzenwelt über die Erdoberfläche ausgebreitet ist, verfällt früher oder später, in rascherer oder langsamerer Folge, in dieser oder jener Gestalt, als Thierleib oder als Brennmaterial oder als Moder, der Oxydation, und so lange die Pflanzenwelt auf der Erde sich in jedem Jahre zu der gleichen Fülle wieder neu entwickelt, so lange unterliegt in jedem Jahre die gleiche Masse von Pflanzenstoffen der Oxydation, denn durch die Oxydation wird das Material wieder hergestellt, in dessen Verarbeitung zu wiederum oxydirbarer Substanz die Thätigkeit, die Entwicklung der Pflanze besteht.

Die Oxydation der von der Pflanzenwelt producirten Stoffe geschieht zum Theil in dem Organismus der Thiere, zum Theil direct, frei an der Erdoberfläche. Die Oxydation der Pflanzenstoffe, der Bestandtheile des Holzes, der Blätter u. s. w. ist Verbindung mit Ozon; der Versuch der raschen Verbrennung lehrt es, Antozon bleibt übrig: von der raschen Verbrennung darf, wie es sich beim Phosphor

bestätigt, auf die langsame Verbrennung geschlossen werden, die Eigenschaften der Stoffe, die in Wechselwirkung treten, sind ja dieselben, mag diese Wechselwirkung unter Wärmezufuhr rasch verlaufen, oder langsam. Es ist also mit dem grossartigen, über den bei weitem grössten Theil der Erdoberfläche, das Meer mit seiner Pflanzen- und Thierwelt nicht ausgeschlossen, verbreiteten Verwesungsprocess der organischen Stoffe, welcher das immer wieder zerstört, was die Pflanze immer wieder neu schafft, zugleich die Production von Antozon verbunden, welches sich in die Atmosphäre verbreitet, und hier durch seine Beziehungen zum Wasserdampf ein anderes grosses Geschäft im Haushalt der Natur besorgt, eingreifend in den für die Erhaltung der Bedingungen zum Leben der Pflanzen- und Thierwelt so wichtigen Kreislauf des Wassers.

Die Erdoberfläche wird deshalb nicht etwa dampfen müssen, Nebel fortwährend aufsteigen lassen müssen, wie ein Stück Phosphor, denn die in der Zeiteinheit und an einem Ort bei dem langsamen Oxydationsprocesse entstehenden Antozonmassen sind klein, unmerklich werden sie mit dem aufsteigenden Luftstrom in die oberen Schichten der Atmosphäre gelangen, wo sie sich ansammeln und wo die Temperaturabnahme ihrer Wirkung auf den gleichfalls aufsteigenden Wasserdampf zu Hülfe kommt. So schafft sich die organische Natur durch die merkwürdigen Beziehungen des Sauerstoffs, ihrer Lebensluft, gleichsam selbst das zu ihrer Erhaltung nothwendige Wolkenmeer, in welchem, leicht beweglich, das durch die Wärme zugeführte Wasser der Meere unaufhörlich durch die Atmosphäre auf die Oberfläche des Festlandes fliesst.

Niemand wird den ununterbrochenen Oxydationsprocess, dem die organischen Verbindungen an der Erdoberfläche unterliegen, als Quelle von Antozon, von positiv-elektrischem Sauerstoff für die Atmosphäre etwa für zu gering erachten. Man braucht sich nur daran zu erinnern, dass allein das eine Geschöpf, der Mensch, welches man als zu ungefähr in 1000 Millionen Exemplaren auf der Erde existirend veranschlagt, in 24 Stunden so viel organische, von Pflan-

zen producirte Substanz in seinem Organismus oxydirt, dass dazu etwa 1500 Millionen Pfund Sauerstoff verbraucht, in chemische Verbindung übergeführt werden, um zu übersehen, welche jede Vorstellung übersteigenden Ziffern resultiren würden, wenn man den Oxydationsprocess in den Milliarden der anderen Thiere und dazu den Verwesungs- und Fäulnissprocess, der frei an der Erdoberfläche stattfindet, veranschlagen könnte. Bei alle diesen Oxydationsprocessen aber verbrennt dasselbe, was in einem Ofen, was in einer Weingeistflamme, was an einer Cigarre verbrennt, und wenn der Versuch nun lehrt, dass Oxydation des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs Verbindung mit Ozon ist, bei welcher Antozon entsteht und übrig bleibt, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach in äquivalenter Menge, so werden auch aus jenen langsamen Oxydationsprocessen Antozonmengen für die Atmosphäre resultiren, die den ungeheuren Quantitäten von Ozon äquivalent sind, welche bei jenen Oxydationen gebunden werden.

Sind aber diese Massen von positiv-elektrischem Sauerstoff, welche fortwährend an der Erdoberfläche für die Atmosphäre resultiren, auch sehr gross, so sind sie doch klein im Vergleich zu den die Atmosphäre bildenden Gasmengen, und selbst ohne, dass der Atmosphäre auch fortwährend wieder positive Elektricität verloren geht, würde durch den Oxydationsprocess an der Erdoberfläche doch nur ein äusserst langsam wachsender Procentgehalt an Antozon erzeugt werden: um nun aber zu begreifen, wie dennoch diesen relativ kleinen Antozonmassen die Wolkenbildung in der Atmosphäre zugeschrieben werden kann, muss man die dichten Nebelmassen sehen und berücksichtigen, welche durch das Antozon eines in dem v. Babo'schen Apparat elektrisirten Sauerstoffstroms gebildet werden, wenn etwa $^{1}/_{400}$ vom Gewicht des Sauerstoffs in Ozon, und also wahrscheinlich eben so viel in Antozon verwandelt ist, Nebel, welche in einer Schicht von der Dicke weniger Zolle undurchsichtig sein können, und mit einem Durchmesser, wie ihn Wolken haben, über die Erde ausgebreitet wohl nächtliches Dunkel bewirken würden; oder die dichten Nebelmassen,

welche beim Verbrennen des kleinsten Stücks Phosphor zu Phosphorsäure entstehen; man muss ferner berücksichtigen, wie selbst der Sauerstoff, wie er sich in den unteren Luftschichten findet, und nur sehr geringe positive Spannung hat, zu merklicher Wolkenbildung in dem Recipienten der Luftpumpe veranlasst werden kann, wenn wir denselben so weit verdünnen, wie es der Höhe über der Erdoberfläche entspricht, wo die Wolkenregion ist, und wo in der Atmosphäre bedeutend stärkere positive Spannung herrscht: ein zarter Nebel in der Glasglocke ist eine mächtige Wolke, wenn man ihm die Dicke von einigen Tausend Fuss giebt, und eine vom Thale aus gesehene mächtige Wolke erweist sich dem auf dem Berge in derselben stehenden Beobachter als ein Nebel, der schwach und dünn ist gegen die Antozonnebel, welche wir, zwar nur in kleinen Massen, im beschränkten Raum, bei unseren Versuchen erzeugen können, von denen man buchstäblich sagen könnte, dass sie die Hand vor Augen nicht zu sehen gestatten.

Die Pflanze reducirt, unter dem Einfluss des Lichtes scheiden die grünen Theile der Pflanzen Sauerstoff aus; dieser Sauerstoff muss derselbe Sauerstoff sein, welcher bei der Oxydation, bei der Verwesung der Pflanzenstoffe sich mit ihnen verbindet und sie dadurch wieder in reducirbare Substanz verwandelt: so würde also folgen, dass der von den Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff Ozon sein muss oder wenigstens das Ozon repräsentiren muss, welches bei der Oxydation der organischen Stoffe ausserhalb der Pflanze sich mit denselben verbindet, indem es sich vom Antozon trennt, welches der Atmosphäre verbleibt. Verfolgen wir aber, ehe wir die Erfahrung befragen, diese Schlussfolge noch etwas weiter: nehmen wir an, sämmtlicher von den Pflanzen ausgeschiedener Sauerstoff wäre Ozon, so würde offenbar die z. B. im Laufe eines Jahres auf diese Weise in die Atmosphäre gelangende Ozonmenge gerade äquivalent sein müssen der im Laufe derselben Zeit vermöge des Oxydationsprocesses in der Atmosphäre entstehenden Antozonmenge, vorausgesetzt, dass im Laufe eines Jahres nicht mehr auf der Erde oxydirt wird, als was im Laufe dersel-

ben Zeit die Pflanzen reduciren, und dass auch nicht weniger oxydirt wird, als was die Pflanzen vorher reducirt haben, also bei Voraussetzung eines Gleichgewichtszustandes. Dann aber würden sich die Ozonerzeugung durch die Pflanzen und die Antozonerzeugung bei der Oxydation der Pflanzenstoffe gerade neutralisiren. Soll ein Ueberschuss an Antozon für die Atmosphäre resultiren, so müsste entweder ein Ueberwiegen des Oxydationsprocesses an der Erdoberfläche stattfinden gegenüber der Sauerstoffausscheidung durch die Pflanzen, oder man muss annehmen, dass der von den Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff zwar sämmtliches bei ihrer Oxydation aufgenommene Ozon repräsentirt, aber nicht sämmtlich als Ozon ausgeschieden wird, sondern wenigstens zum Theil als neutraler Sauerstoff.

Was die erste Annahme betrifft, dass an der Erdoberfläche im Laufe der Zeiteinheit im Durchschnitt mehr Substanz der Oxydation durch unter Polarisation des neutralen Sauerstoffs entstehendes Ozon anheimfalle, als durch die Pflanzen wieder reducirt wird, so liesse sich vielleicht zunächst dafür anführen, dass an der Erdoberfläche fortwährend auch unorganische Substanz, solche die von den Pflanzen, also überhaupt im grossen Haushalt der Natur nicht wieder reducirt wird, der langsamen Oxydation unterliegt: sofern eine Bewegung des Wassers durch die oberflächlichen Schichten der Erde hindurch stattfindet, könnte daran gedacht werden, dass oxydirbare unorganische Stoffe aus den unteren der vom Wasser durchsetzten Schichten an die Oberfläche gefördert werden; man möchte dann etwa gradezu so rechnen, dass ein Theil des von den Pflanzen als Ozon ausgeschiedenen Sauerstoffs in die Oxydation solcher nicht wieder zur Reduction bestimmter unorganischer Substanz eingehe, folglich ein Ueberschuss resultire, an dem bei der Oxydation der Pflanzenstoffe entstehenden Antozon gegenüber dem Rest von Ozon, welcher von jener unorganischen, definitiv oxydirten Substanz übrig gelassen werde. Die Menge der im Vorstehenden vorausgesetzten definitiv oxydirbaren unorganischen Substanz (Eisenoxydul liesse sich nennen) dürfte wohl nur sehr gering zu nennen

sein. Zweitens könnte die Frage in Erwägung gezogen werden, ob nicht auch an organischer Substanz jährlich mehr oxydirt werde, als producirt wird, woraus gleichfalls ein Ueberschuss an Antozon für die Atmosphäre resultiren würde: wollte man dies annehmen, so würde man den Gleichgewichtszustand der antagonistischen chemischen Processe an der Erdoberfläche leugnen, welcher eine ewige Dauer des einmal Bestehenden, im gesetzmässigen Wechsel stets Wiederkehrenden begründen könnte. Die Grössen, um deren Gleichheit oder Ungleichheit es sich bei dieser Frage handelt, haben nun allerdings so unvorstellbar grosse Werthe, dass, wollte man die Möglichkeit ihrer Ungleichheit, die Möglichkeit, dass jenes Gleichgewicht nicht vorhanden sei, zugeben, die Erfahrungen von Jahrhunderten kaum ausreichen würden, um die Spuren der in jener Störung des fraglichen Gleichgewichts begründeten allmählichen definitiven Verbrennung sämmtlicher organischer Stoffe an der Erdoberfläche zu verfolgen. Zur Beantwortung der in Rede stehenden Hauptfrage würde natürlich nur eine im Ueberwiegen des Oxydationsprocesses begründete Gleichgewichtsstörung nützen: eine etwaige im Ueberwiegen des Reductionsprocesses begründete Gleichgewichtsstörung, für welche die fortdauernde Kohlenablagerung geltend gemacht werden kann, würde die jetzt zu erörternde zweite Annahme nur um so nothwendiger erscheinen lassen.

Die zweite Annahme, welche sowohl neben jener ersten, als auch bei Verwerfung derselben, in Erwägung zu ziehen sein würde, ist die, dass der von den Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff nicht oder nur theilweise als Ozon ausgeschieden würde. Doch zuvor fragt man billig, ob hier überhaupt noch zu erwägen sei.

Es liegen Angaben von Scoutetten vor, welcher von seinen Versuchen über die Beschaffenheit des von den Pflanzen ausgeschiedenen Sauerstoffs zu wiederholten Malen der Akademie zu Paris Mittheilung gemacht hat. Nach Scoutetten[1]) scheiden alle grünen Pflanzentheile während des

[1]) Comptes rendus hebd. 1856. T. 42. p. 941.

Tages, unter dem Einflusse des Lichtes Ozon aus; der Vorgang beginnt des Morgens, steigert sich allmählich bis zum Mittag und Nachmittag und hört Nachts auf, ebenso bei künstlicher Abhaltung des Sonnenlichts. Entwicklung von Ozon will Scoutetten auch aus natürlichem Wasser beobachtet haben, nicht aber aus ausgekochtem und nicht aus frisch destillirtem Wasser.

Wenn sich bei Versuchen, die, mit einigen Blättern unter einer Glasglocke angestellt, ein unendlich Kleines sind gegenüber dem, was an der ganzen Erdoberfläche geschieht, auch nur sehr kleine Mengen, Spuren, überhaupt nur wahrnehmbar, von Ozonausscheidung durch die Pflanzen sicher zeigen, so darf dieselbe im grossen Ganzen der Natur keinenfalls als ein zu vernachlässigendes, geringfügiges oder bedeutungsloses Moment veranschlagt werden: wenn ein Halm uns unwägbare Spuren liefert, so producirt ein Wald wohl Massen, die, vereinigt gedacht, uns erdrücken könnten. Nun aber fragt es sich, ob die Pflanze nur Ozon ausscheidet, oder ob sie Ozon und neutralen Sauerstoff ausscheidet, ob sich in der Pflanze ein Theil des als Ozon in die nicht mineralischen, der Zersetzung unterliegenden Nahrungsstoffe der Pflanzen eingehenden Sauerstoffs bei der Abscheidung, bei der Reduction in neutralen Sauerstoff verwandelt, und ob das von Scoutetten aufgefundene Ozon nur ein Rest ist, der dieser Umwandlung entging. Die Frage ist von grosser Wichtigkeit in doppelter Beziehung, für's Erste mit Bezug auf die vorstehende Ueberlegung, für's Zweite aber auch deshalb, weil, wenn der in der Pflanze bei niederer Temperatur aus Verbindungen abgeschiedene Sauerstoff seine Spannung dabei zum Theil einbüsste, indem er in neutralen Sauerstoff verwandelt würde, diese Spannung nothwendiger Weise in anderer Gestalt, in anderer Kraftform in der Pflanze verbleiben oder zum Vorschein kommen müsste, ebenso wie die Spannung des im Kreise einer voltaischen Säule zum Verschwinden kommenden, in neutralen Sauerstoff sich verwandelnden Ozons als elektrische Bewegung auftritt. Es liegen noch keine Versuche darüber vor, ob das Ozon neben neutralem Sauerstoff, oder ob nur Ozon von den grünen

Pflanzentheilen unter dem Einfluss des Lichtes ausgeschieden wird. Indessen dürfte wohl von vorn herein die Annahme mehr Wahrscheinlichkeit für sich haben, dass nicht sämmtlicher von den Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff im Ozonzustande frei werde, weil der Nachweis des Ozons nicht in dem Masse leicht gelingt, wie es sonst scheint nach der Intensität des Respirationsprocesses der Pflanzen erwartet werden zu dürfen. Wir werden vorläufig nicht unrecht thun, wenn wir nur das annehmen, was Scoutetten beobachtet und behauptet hat, dass nämlich die Pflanzen auch (aber nicht ausschliesslich) Ozon ausscheiden.

Mag man nun sich vorstellen, dass dieses von den Pflanzen ausgeschiedene Ozon sofort einen Theil der verbrennlichen und zur Verbrennung bestimmten Substanz an der Erdoberfläche oxydirt und dadurch derjenigen Oxydation dieser Substanz gleichsam vorgreift, welche erst unter Polarisation des neutralen Sauerstoffs stattfinden würde, oder mag man sich vorstellen, dass jenes Ozon sich mit einem Theil des Antozons, der positiven Spannung in der Atmosphäre ausgleicht, welche bei der unter Polarisation des neutralen Sauerstoffs erfolgenden Oxydation entsteht, — in jedem Falle wirken die Pflanzen, sofern die vegetirenden grünen Theile unter dem Einfluss des Lichtes Ozon in die Atmosphäre liefern, der Veränderung, welcher der atmosphärische Sauerstoff bei den Oxydationsprocessen an der Erdoberfläche unterliegt, der Ansammlung positiver Spannung in der Atmosphäre entgegen, bei welchem Antagonismus jedoch thatsächlich die positive Spannung zu jeder Zeit und an allen Orten die Oberhand behält, wofür, wie oben erörtert, die Begründung in dieser oder jener Weise oder auch auf mehrfache Weise, zum Theil einer zukünftigen experimentellen Prüfung zugänglich, gesucht werden kann.

Die Vorgänge, denen die Atmosphäre nach der vorstehend entwickelten Ansicht die Unterhaltung ihrer positiven Spannung verdankt, finden weder zeitlich noch örtlich gleichmässig statt; dasselbe gilt von dem in entgegengesetzter Richtung wirkenden Moment. Aber die Natur der Sache bringt es mit sich, dass da, wo die Bedingungen einer reichen

und üppigen Vegetation am günstigsten sind, wo die Ozonausscheidung am stärksten stattfindet, auch der Oxydationsprocess und die damit verbundene Antozonerzeugung mit der grössten Intensität erfolgt, theils weil die Vegetation das Material für die Oxydation liefert, theils weil die Momente, die der Vegetation günstig sind, auch dem Oxydationsprocesse günstig sind. So werden im Allgemeinen beide Vorgänge vom Aequator nach den Polen zu an Intensität abnehmen. Wenn aber dieser Parallelismus jener beiden antagonistisch auf die chemische oder elektrische Beschaffenheit der Atmosphäre wirkenden Momente, wie er im Allgemeinen bezüglich ihres Entstehens an verschiedenen Orten der Erdoberfläche vorhanden ist, auch zeitlich in gleichem Masse vorhanden wäre, wenn jener Parallelismus durch Nichts gestört würde, so würde der Antagonismus zwischen ihnen in sofern weniger Interesse haben, als man dann dürfte ein für alle Mal gewissermassen das Eine vom Andern subtrahiren und den Rest als constante Grösse allein berücksichtigen. So ist es nicht, jener Parallelismus wird in doppelter Weise wesentlich gestört: für's Erste gehen Vegetation und Oxydation zeitlich nicht parallel, die Vegetation, die Sauerstoffausscheidung während der Vegetation unterliegt einer sehr scharf ausgesprochenen Periodicität, bei der es sich nicht bloss um ein Mehr oder Weniger handelt, sondern für den grössten Theil der Pflanzenwelt um völliges Aufhören und Wiederanfangen, um eine völlige Umkehr: dieselben Momente, deren Veränderungen diese tief eingreifende Periodicität bedingen, Wärme, Licht, veranlassen zwar auch eine gewisse, nach den Jahreszeiten erfolgende periodische Schwankung in der Intensität des Oxydationsprocesses, aber diese Schwankung ist ungleich flacher und weniger eingreifend, als jene Periodicität in der Vegetation. Das zweite Moment, welches jenen Parallelismus, so weit er örtlich bedingt ist in der Erzeugung der beiden antagonistischen Veränderungen des atmosphärischen Sauerstoffs, nachträglich stört, mehr oder weniger aufheben und verwischen kann, sind die Luftströmungen, die Winde, welche bedingen, dass Wirkungen, denen die Atmosphäre, der

Sauerstoff über der einen Region der Erdoberfläche unterliegt, nicht dieser allein und unvermischt zu Gute kommen, sondern weithin ausgebreitet werden und in entfernten Regionen sich geltend machen können, wogegen jene Region ebenfalls wiederum zur Theilnahme an den Veränderungen des atmosphärischen Sauerstoffs genöthigt wird, die fern von dort an der Erdoberfläche veranlasst wurden. Beide Momente vereint wirksam gedacht, Verschiedenheit im Gange der mit dem Vegetationsprocess verbundenen Ozonerzeugung und der im Oxydationsprocess begründeten Antozonerzeugung, und dazu zeitlich in manchfacher Weise wechselnde Luftströmungen, resultirt ein in verwickelter Weise schwankendes, nichts weniger als constantes Verhältniss zwischen jenen beiden antagonistischen Momenten für jeden einzelnen Ort der Erdoberfläche im Laufe des Tages und des Jahres, so dass trotzdem, dass zu jeder Zeit und für jeden Ort die Antozonerzeugung prävalirt, dennoch der Einfluss der Vegetation auf die Beschaffenheit der Atmosphäre als ein für die Veränderungen in derselben höchst bedeutsames Moment berücksichtigt werden muss.

Ist zwar das Verhältniss, in welchem sich die beiden antagonistischen chemischen Einwirkungen in der Atmosphäre über einem Ort im Laufe der Zeit geltend machen, ein in verwickelter Weise schwankendes, so ist es doch in gesetzmässiger Weise schwankend, denn das, was die Schwankungen veranlasst, die tägliche und jährliche Periodicität, die Winde, ist selbst in grossartigster Weise gesetzmässig; eine andere Frage ist es, ob sich die Gesetzmässigkeit überall und jederzeit in der einzelnen von vielen Bedingungen abhängigen Erscheinung nachweisen lässt.

Wenn man den Versuch machen wollte, in den Erscheinungen der Hydrometeore, wie sie sich in verschiedenen Jahreszeiten, in verschiedenen Zonen und Gegenden der Erde in gesetzmässiger Weise entwickeln, dem Einflusse des elektrischen Zustandes der Atmosphäre, als eines mitwirkenden Moments, und in diesem wiederum unter Berücksichtigung der durch die Winde hergestellten Communication entlegener Orte dem Einfluss einerseits der Vegetation

und anderseits des Oxydationsprocesses nachzuspüren, — eine Aufgabe, die nicht nur äusserst verwickelt, sondern zur Zeit auch wohl noch unausführbar genannt werden muss, sofern das Beobachtungsmaterial nicht ausreicht — so würde die Untersuchung der Erscheinungen in der heissen Zone wohl zunächst die meiste Hoffnung auf Erfolg gewähren, desjenigen Theiles der Erdoberfläche, wo alle meteorologischen Erscheinungen sich in ihrer Gesetzmässigkeit und grossartigen Periodicität am deutlichsten offenbaren, wo über der reichsten Vegetation die Monate langen Zeiten des völlig wolkenlosen Himmels so scharf sich abgränzen von den Zeiten der Bewölkung, des Regens, die bei sehr hoher elektrischer Spannung der Atmosphäre in der Region der Calmen zu Zeiten unaufhörlich in grösster Schnelligkeit sich bildender Gewitter werden. In der heissen Zone erfolgt die Einwirkung sowohl der Vegetation wie des Oxydationsprocesses auf den atmosphärischen Sauerstoff mit der grössten Intensität, und daneben scheinen die Verhältnisse von der Art zu sein, dass in der heissen Zone im grossen Ganzen auch mehr, als anderswo auf der Erde, das, was örtlich bedingt, producirt wird, rein dem Orte selbst zu Gute kommt und relativ weniger stark sich durch Winde die Beschaffenheit anderer Oertlichkeit mit geltend macht. In der gemässigten Zone, wo, wie Dove sagt, die Periode oft in den Störungen sich zu verlieren scheint, und das in rascherem Wechsel erfolgende innige Ineinandergreifen sehr vieler Momente eine bedeutend grössere Complication in der Folge der Erscheinungen bedingt, wird es in noch höherem Masse schwierig sein, die Spuren eines, noch dazu seit längerer Zeit bei den Beobachtungen, sowie bei der Ausbildung der Methoden verhältnissmässig wenigstens sehr vernachlässigten Moments zu verfolgen.

Vermöge der positiven Spannung des atmosphärischen Sauerstoffs kann der Wasserdampf zu Nebelbläschen verdichtet werden, und in dieser Gestalt verdichtetes Wasser als Wolke, Nebel in der Atmosphäre getragen werden. In dem Masse, wie die positive Spannung wächst, in dem Masse, wie mehr Antozon in die Atmosphäre gelangt, in

dem Masse kann mehr Wasser in jener Gestalt in der Atmosphäre enthalten sein, aufbewahrt werden, und zugleich wächst die Menge Wasserdampfs, welche bei einer bestimmten Temperaturerniedrigung sich zu Nebelbläschen verdichtet, oder es nimmt die Temperaturerniedrigung ab, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Menge Wasserdampf zur Verdichtung zu nöthigen: Sauerstoff mit dem Maximum der positiven Spannung, Antozon, wie wir es bei den Versuchen sich erzeugen sehen, wirkt gradezu trocknend auf die feuchte Atmosphäre, verdichtet eine Quantität Wasserdampf, ohne dass der Wasserdampfgehalt den Sättigungspunkt überschreitet, selbst ohne dass dieser erreicht war. Es kann also je nach dem Grade der positiven Spannung des Sauerstoffs, wie schon hervorgehoben, der relative Wasserdampfgehalt einer Luftmasse, einer Schicht der Atmosphäre mehr oder weniger vermindert werden, aber es würde natürlich auf einem falschen Schluss beruhen, wenn man überall und jederzeit da, wo starke positive Spannung in der Atmosphäre herrscht, eine entsprechend verminderte relative Feuchtigkeit erwarten oder verlangen wollte; denn, wenn die Gelegenheit zur Nachströmung von Wasserdampf vollauf gegeben ist, so wird auch da, wo in Folge starker positiver Spannung viel Wasserdampf verdichtet werden und verdichtet getragen werden kann, trotzdem der relative Wasserdampfgehalt sehr hoch, möglicherweise ein Maximum sein oder werden können, und grade darin ist es begründet, dass das Antozon so mächtig beschleunigend in die Circulation des Wassers von einem Ort der Erdoberfläche durch die Atmosphäre nach anderen Orten der Erdoberfläche eingreifen kann, wie sich das im Kleinen bei den im ersten Abschnitt mitgetheilten Versuchen auf's Deutlichste zeigt. In dieser Beziehung erscheint auch vor Allem der Umstand wichtig, dass die positive Spannung in den oberen Schichten der Atmosphäre zunimmt, was seine Begründung leicht in der nach Ort und Zeit variablen Ausgleichung und Ableitung positiver Spannung aus den tieferen Schichten in die Erde findet: sofern die Temperatur mit der Höhe der Atmosphäre abnimmt, erscheint die Zunahme der positiven Spannung

mit der Höhe als ein Ersatz bezüglich der Capacität für Wasser, es kann nicht so viel Wasserdampf in den oberen Luftschichten enthalten sein, dafür aber mehr zu Nebelbläschen verdichtetes Wasser und möglicherweise, sowie anderseits auch wahrscheinlicherweise, kann Letzteres mehr als Ersatz für Ersteres sein: die oberen Luftschichten sind nun aber auch grade die, in welchen am freiesten und intensivsten die Luftströmungen stattfinden, welche die Bewegung, den Transport des atmosphärischen Wassers vermitteln.

Durch das bei der Vegetation unter dem Einfluss des Lichtes ausgeschiedene Ozon wird ein Theil der positiven Spannung des atmosphärischen Sauerstoffs neutralisirt. Abnahme der positiven Spannung bedingt, dass geringere Wassermassen in Form von Nebelbläschen suspendirt sein können, vorhandene Massen von Nebelbläschen werden zum Theil untergehen, und zwar entweder, indem das Wasser wieder verdampft, wenn der relative Dampfgehalt vorher gering oder wenigstens nicht das Maximum war, oder, indem das Zusammenfliessen der Nebelbläschen zu Tropfen, der Niederschlag des Wassers beschleunigt wird, wenn der relative Dampfgehalt vorher schon das Maximum war, oder wenn bei sehr plötzlicher, grosser Abnahme der positiven Spannung die Masse der zugleich untergehenden Nebelbläschen zu gross ist für vollständige Verdampfung. Je nach Umständen kann also die Abnahme positiver Spannung einen wesentlich verschiedenen Erfolg haben, Verschwinden von Wolken, Nebeln unter Aufheiterung der Luft und Zunahme des Dampfgehalts, oder Regen, Wasserniederschlag. Leicht ergiebt sich, dass Ersteres häufiger in den oberen Luftschichten stattfinden wird, die Bedingungen für Letzteres im Allgemeinen eher in den tieferen Luftschichten sich finden werden. Geschieht nun die Zunahme oder Abnahme der positiven Spannung in einer Luftmasse durch Vermischung mit anderen Luftmassen, durch Winde, so werden sich mit jenen Veränderungen immer zugleich Temperaturveränderungen einstellen, und dadurch natürlich die Erscheinungen complicirter werden, denn eine Temperaturzunahme wirkt bezüg-

lich der Nebelbläschen wie Abnahme positiver Spannung bei geringem relativen Dampfgehalt, eine Temperaturabnahme wirkt wie Zunahme positiver Spannung bei hohem relativen Dampfgehalt. Bei Vermischung von Luftmassen von verschiedener Temperatur und verschiedenem Grade positiver Spannung kann also die von Seiten der Temperaturveränderung erfolgende Einwirkung auf Wasserdampf und Nebelbläschen im einen Falle die Seitens der Veränderung der elektrischen Spannung stattfindende Einwirkung unterstützen, im andern Falle auch mehr oder weniger aufheben.

Da im Winter die Vegetation auf ein Minimum reducirt ist, so ist auch die damit verbundene Ozonerzeugung sehr vermindert; der Oxydationsprocess erfolgt zwar ebenfalls nicht so energisch, wie in der warmen Jahreszeit, aber derselbe ist bei weitem nicht in dem Masse vermindert, wie der Vegetationsprocess: somit würde zunächst in den tieferen Luftschichten im Winter im Allgemeinen stärkere positive Spannung zu erwarten sein, als im Sommer, und dies haben die Beobachtungen in der That ergeben. Beim Uebergang aus der warmen Jahreszeit, während welcher viel Wasserdampf in die Atmosphäre aufgenommen wurde, in die kalte findet also im Allgemeinen unter Zunahme des relativen Wasserdampfgehalts, welche Zunahme bis zur Ueberschreitung des Sättigungspunktes gehen kann, Zunahme der positiven Spannung statt, und zwar speciell zunächst in den tieferen Schichten der Atmosphäre, und es würden also die Bedingungen für massenhafte Bildung von Nebelbläschen in den unteren Luftschichten günstig sein: dem entspricht nun in der That die Erscheinung der Herbstnebel, von denen man auch weiss, dass sie stark positiv elektrisch sind. Auch während des Winters wird, wie es in der That der Fall ist, die Neigung zur Wolkenbildung in den unteren Luftschichten, zur Nebelbildung wegen höherer positiver Spannung daselbst grösser sein, als im Sommer. Dass sich im Sommer häufiger einzelne Wolken von sehr starker Spannung bilden, sowie die Zahl der Gewitter auch von den Polen nach dem Aequator hin zunimmt, darf nicht als ein Widerspruch gegen Vorstehendes betrachtet werden, denn abgesehen davon, dass

zur Ausbildung eines Gewitters nicht blos starke positive Spannung erforderlich ist, handelt es sich dabei auch um Vorgänge in den höheren Luftschichten, deren elektrisches Verhalten verschieden ist von dem nahe über der Erdoberfläche, worüber aber nichts Näheres bekannt ist.

Auch in der täglichen Periodicität, welcher die positive Spannung in den unteren Luftschichten unterworfen ist, zeigt sich die Zunahme der positiven Spannung zugleich mit Zunahme der Neigung zur Nebelbildung resp. mit wirklicher Nebelbildung. Nach Schübler's Beobachtungen nimmt die positive Elektricität der Luft während des Sonnenaufgangs und im Laufe des Morgens zu, während zugleich die Dünste in den unteren Luftschichten sich vermehren, welche später aufsteigen; im Sommer bedingen diese Dünste nur Trübungen, im Winter sind es oft starke Nebel. Während der Aufheiterung der tieferen Luftschichten um Mittag nimmt die positive Spannung ab, indem, wie oben bemerkt, bei zugleich erhöheter Temperatur Wasser der Nebelbläschen verdampft, zum Theil die Nebelbläschen auch in höhere Luftschichten mit stärkerer Spannung gelangen, wo Wolkenbildung stattfindet. Gegen Abend steigt die positive Spannung wieder in den unteren Luftschichten, während zugleich wieder Trübungen, Nebel entstehen. Was die Ursachen der doppelten Periode in der Stärke der positiven Spannung im Laufe eines Tages betrifft, so lässt sich in der Doppelheit derselben wohl das Wirken zweier Momente auf den elektrischen Zustand der Luft erkennen, welche einander entgegengesetzt sind und sich im Laufe des Tages nicht gleichmässig verändern. Wie aber die geringere positive Spannung im Sommer auf die neutralisirende Wirkung der Vegetation zurückgeführt wurde, so entspricht das Minimum der positiven Spannung um Mittag oder Nachmittag dem Höhenpunkte der Ozonausscheidung durch die Pflanzen; nun aber entspricht die Nacht nicht etwa dem Winter; vielmehr steigt die positive Spannung von einem nächtlichen Minimum des Morgens, um gegen Mittag abzunehmen: dies könnte im Anschluss an jene Deutung darin begründet angenommen werden, dass die Antozon-

erzeugung, der Oxydationsprocess, welche ja durch Licht und Wärme auch befördert werden, so dass für die Nacht ein Minimum der positiven Spannung resultirt, anfänglich, bei Sonnenaufgang, stärker wachsen, als die Ozonausscheidung, die erst mit dem Lichte beginnt, welche letztere aber dann relativ stärker zunähme, so dass ein zweites Minimum der positiven Spannung für den Mittag bis Nachmittag resultirt. Indem darauf die Ozonausscheidung durch die Pflanzen wieder nachlässt und bis zum Eintritt der Dunkelheit auf Null sinkt, nimmt die positive Spannung wieder zu, sie erreicht in der That nach Sonnenuntergang ein zweites Maximum.

Wenn nun die im Verhalten der elektrischen Spannung der Atmosphäre wahrnehmbare tägliche Periodicität begründet ist in periodischen Veränderungen, welche an der Erdoberfläche daselbst stattfinden, wo die Veränderungen des elektrischen Verhaltens beobachtet werden, wenn es sich hierbei um Correspondenz zwischen einem Ort der Erdoberfläche und der zunächst darüber befindlichen Luftmasse handelt, so ist zu erwarten, dass diese Periodicität mehr oder weniger verwischt werden wird, wenn durch Winde das, was an einem Orte bewirkt wurde, an einem andern Orte neben den dort local bedingten Wirkungen zur Geltung gebracht wird; in der That hat man beobachtet, dass die tägliche Periodicität im Verhalten der Luftelektricität an einem Orte um so mehr zurücktritt, je heftiger die Luftströmungen daselbst wirken, und es ist auch wohl zu verstehen, dass nicht jeder Wind in gleichem Masse das verwischen und stören wird, was für das Verhalten der Luftelektricität local begründet ist: es wird dabei in Frage kommen die Richtung des Windes sowohl mit Bezug auf die Meridiane, unter welchen die in Communication gesetzten Orte gelegen sind, als auch mit Bezug auf die specielle Beschaffenheit der Orte, über welche der Wind hinstrich. Man hat bei uns besonders bei Winden der östlichen Seite an einzelnen Orten bedeutenden Einfluss auf das Hervortreten der täglichen Periodicität in der elektrischen Spannung eines Ortes wahrgenommen; an gewissen Orten tritt mit Ostwind

Verminderung der positiven Spannung ein, an anderen aber umgekehrt Zunahme. Mit Recht hat übrigens schon Kämtz darauf aufmerksam gemacht, dass für das richtige Verständniss eines Zusammenhanges zwischen den Veränderungen der Luftelektricität und den Veränderungen anderer meteorologischen Momente, so namentlich auch der Winde und des Barometerstandes nähere Untersuchungen in verschiedenen Höhen der Atmosphäre erforderlich sind.

Für die oberen Luftschichten, welche der Untersuchung am schwersten zugänglich sind und auch am wenigsten untersucht sind, werden das elektrische Verhalten und seine Veränderungen das grösste Interesse haben, das ist die Region, wo die positive Spannung in ihrer Beziehung zu dem meteorischen Wasser am meisten sich geltend zu machen hat, von wo aus sie am einflussreichsten wirkt, und jene obere Region ist auch grade am meisten in ihrem Verhalten abhängig von dem Masse der Theilnahme an anderswo sich erzeugenden Veränderungen, zu der die Winde nöthigen.

Wenn die Vegetation durch die Ozonausscheidung die positive Spannung der Luft vermindert, und wenn die Ozonausscheidung durch Licht und Wärme in höherm Verhältniss gesteigert wird, als die Antozonerzeugung beim Oxydationsprocess, so ist, wie im Sommer im Allgemeinen eine Abnahme der positiven Spannung local bedingt ist, zu erwarten, dass in der nächsten Nähe einer üppigen Vegetation zu der Zeit, wo diese sich überhaupt mit ihrem die positive Spannung neutralisirenden Einfluss am stärksten geltend macht, geringere Spannung angetroffen werde, als an Orten mit weniger reicher Vegetation, wiederum unter der Voraussetzung, dass nicht durch Winde diese örtliche Differenz verwischt, aufgehoben ist. Die elektroskopische Untersuchung wird jene zu erwartende Differenz schwer nachweisen können, weil z. B. innerhalb eines Waldes die Prüfung der Luftelektricität auf ähnliche Schwierigkeiten stösst, wie sie für solche Prüfungen auf dem Meere durch die Masten u. s. w. des Schiffes eingeführt werden: doch liegt es hier nahe, daran zu erinnern, dass die Menschen mehr oder weniger durch starke elektrische Spannung in der Atmosphäre affi-

cirt werden, wie denn die sogenannte Schwüle, das Drückende, was unter dem Einfluss starker elektrischer Influenz empfunden wird, nicht von der Wärme und nicht von etwaiger Trockenheit allein herrühren kann, wobei höchst wahrscheinlich die Art der Spannung, dass es positive ist, welche wirkt, nicht in Betracht kommt, sondern nur die Stärke, während das der Schwüle entgegengesetzte Frische und Belebende der Luft, ebenso wie nach Entladung starker Spannungen aus der Atmosphäre, auch in der Nähe und im Innern einer reichen Vegetation empfunden wird, wo wiederum unter anderen, gleichfalls wirksamen Momenten geringere (positive) Spannung herrschen wird.

Da die Erdoberfläche sich negativ verhält gegen die Atmosphäre, so wird im Allgemeinen überall da, wo die Erzeugung von positiver Spannung bei dem Oxydationsprocess, die Antozonerzeugung geringer ist, Ableitung von positiver Elektricität stattfinden, die an anderen Orten in Folge eines intensivern Oxydationsprocesses erzeugt wird. Die Bedingungen zur Ableitung positiver Elektricität in die Erde werden im Einzelnen sehr variabel sein. Wenn aber der Oxydationsprocess an der Erdoberfläche, auf welchen wir die Elektrisirung des atmosphärischen Sauerstoffs zurückführen, im Allgemeinen von dem Aequator nach den Polen zu abnimmt, so wird im grossen Ganzen eine Bewegung der Elektricität vom Aequator durch die Atmosphäre nach den Polen zu in die Erde stattfinden, welche periodischen Veränderungen unterworfen sein wird, und es könnte wohl, wie auch Herschel (Meteorology p. 132) angedeutet hat, in Frage kommen, ob diese elektrische Bewegung, welche also im grossen Ganzen auf der nördlichen und südlichen Hemisphäre entgegengesetzte Richtung hat, nicht in Beziehung steht zu den Variationen des Erdmagnetismus.

Oertlich, mehr oder weniger sich ausbreitend, können nun auch besonders in den unteren Schichten der Atmosphäre diejenigen Antozonmassen von merklichem Einfluss auf das Verhalten der Luft und des in ihr enthaltenen Wassers werden, welche zuweilen in augenblicklich grösseren Massen mehr zufällig, an ganz beschränkten Localitäten, zum

Theil unter dem Einfluss des Menschen, der Cultur, bei raschen Verbrennungsprocessen entstehen. So erzeugt sich jede Stadt durch ihre Kamine mehr oder minder starke Nebel, durch welche sie eingehüllt wird, und zu diesen beim raschen Verbrennen von Holz, Kohle u. s. w. erzeugten Antozonmassen können sich bei grösseren Städten auch in merklicher Weise die von der grossen Ansammlung langsam verwesender Substanz, thierischer Organismen und was im Allgemeinen als Moder bezeichnet werden kann, herrührenden Antozonmassen beigesellen. Damit diese Antozonmassen mächtige Nebel in und über grossen Städten bilden, ist einerseits ein gewisser Wasserdampfgehalt, anderseits eine gewisse Ruhe in der Atmosphäre nothwendig.

Derartige Nebel, wie sie für London wohl am meisten bekannt sind, aber auch über kleineren Städten oft zu beachten sind, unterscheiden sich von anderen Nebeln zunächst dadurch, dass die Art des Entstehens des in ihnen enthaltenen Antozons es mit sich bringt, dass Kohlentheilchen und Verbrennungsproducte, die durch den rasch aufsteigenden heissen Strom in grösserer Masse mit fortgeführt werden, in ihnen suspendirt und, sofern sie löslich, in dem Wasser der Nebelbläschen aufgelöst sind: sie sind im Grossen das, was der Tabacksrauch in einem Zimmer ist, und dieser ist von einem reinen, künstlich erzeugten Antozonnebel wesentlich auch nur durch die in ihm enthaltenen Verbrennungsproducte des Tabacks verschieden, so wie der vom verbrennenden Phosphor sich erhebende Antozonnebel durch die suspendirten oder aufgelösten Producte der Oxydation des Phosphors ausgezeichnet ist. Wichtiger aber ist zweitens, dass alle diese plötzlich in grösserer Menge entstehenden Antozonmassen merklich trocknend auf die Umgebung wirken können, und so auch, falls sie nicht anders woher sich mit Wasser sättigen können, trocknend auf die unteren Schichten der Luft, in denen sie entstehen. Kämtz beobachtete vom Rigi aus den in Rede stehenden Nebel über Schwytz. Am frühen Morgen war die Luft im Thal vollkommen rein und klar; um 5 bis 6 Uhr, wenn in den Wohnungen Feuer angezündet worden waren, erschien zuerst über der Stadt

eine flache Rauchwolke von geringer Dicke. Im Laufe des Tages breitete sich die Wolke weiter aus, gewann an Mächtigkeit und Höhe, und das ganze Thal erschien wie mit einem Schleier überzogen. Aehnlich beobachtete Kämtz die Wirkung der Kamine über Stanz und Buchs. Nun fügt Kämtz hinzu, die Erscheinung habe sich stets nur dann auffallend gezeigt, wenn die Luft trocken war, und er meint, in feuchter Luft sei die in jenem Rauch enthaltene Kohle durch Wasserabsorption schwer geworden und alsbald zu Boden gesunken. Die Erklärung wird anders lauten: nicht in Folge davon, dass die Luft trocken war, zeigte sich jene Erscheinung auffallend, sondern wenn sich jene Erscheinung auffallend zeigte, so war die Luft trocken, das Entstehen jenes Nebels bedingte Trocknung der Luft; wenn die Bedingungen einer Ansammlung der aus den Städten sich erhebenden Antozonmassen günstig waren, so dass diese am Ort blieben, so wurde viel Wasserdampf zusammengezogen, und so die Luft getrocknet.

Dass die bei raschen Verbrennungsprocessen entstehenden Antozonmassen unter Umständen merklich trocknend auf die Atmosphäre wirken, bedingt keinen Unterschied von denjenigen Antozonmassen, welche, der Hauptsache nach von dem über die ganze Erde verbreiteten langsamen Oxydationsprocesse stammend, in den oberen Schichten der Atmosphäre die Wolken bilden und, wie oben erörtert, Abnahme des relativen Dampfgehalts daselbst bedingen können; das Besondere im ersten Falle liegt nur darin, dass grössere, dichte Massen von Antozon plötzlich in den tiefen Luftschichten, in unserer Umgebung erscheinen, wo für gewöhnlich nur schwache positive Spannung herrscht, wo wir keine so energische Wasseranziehung, Wolkenbildung und in Folge davon Austrocknung gewohnt sind.

Die grossartigsten solcher mehr oder weniger trocknender Nebel, oder wie man sie deshalb auch wohl mit der alten Bezeichnung nennen kann, trockner Nebel, d. h. Nebel, welche in tieferen Luftschichten durch rasche bei Bränden erzeugte grössere Massen von Antozon auf Kosten des Wasserdampfs der Luft und der Feuchtigkeit der Erdober-

fläche, über welche sie hinziehen, gebildet werden, sind die unter dem Namen Höherauch oder Heerrauch bekannten Nebel, denen Muncke zuerst den Namen trockne Nebel gab. Diese Nebel rühren von zufällig entstandenen oder absichtlich eingeleiteten Moorbränden, zuweilen auch Waldbränden her oder von ausgedehnten Bränden, wie sie durch vulcanische Eruptionen veranlasst werden können; in kleinerem Massstabe können sie durch Feuersbrünste in Städten veranlasst werden. Es versteht sich wiederum von selbst, dass in diesen in Folge der Hitze rasch aufsteigenden und ursprünglich sehr dichten Antozonnebeln feste Theilchen, Kohle, so wie natürlich flüchtige Verbrennungsproducte, in grossen Massen suspendirt und weithin transportirt werden können, wie das ja bei den im Kleinen experimentell auf diese oder jene Weise erzeugten Antozonnebeln auch zu beobachten ist, und durch solche Verunreinigung unterscheiden sich also jene sogenannten trocknen Nebel von denen, die durch langsam, unter anderen Umständen entstandene Antozonmassen, wie die Wolken, gebildet werden. Aber Niemand wird leugnen, dass, wenn man trockne Blätter und Stengel von Pflanzen in Form einer Cigarre glimmend verbrennen lässt, dies dasselbe ist, wie wenn einige Tausend Morgen Moor halb bedeckt von Erde mit unterdrückter Flamme abbrennen, oder wenn ein Haufen Kartoffelstroh auf dem Felde verbrannt wird: dass der Tabacksrauch ein Antozonnebel ist, der viele Verbrennungsproducte des Tabacks suspendirt enthält und sich nur dadurch von dem durch Phosphor erzeugten Antozonnebel, dieser sich wiederum nur durch die mitgeführte phosphorige Säure oder Phosphorsäure von dem durch Elektrisiren erzeugten Antozonnebel unterscheidet, welcher letztere unter Umständen auch Oxydationsproducte, wie Jodsäure, transportiren kann, das lässt sich durch den Versuch beweisen. So ist auch der Höherauch ein Antozonnebel. Es ist nun aus früher Mitgetheiltem bekannt, dass eine Antozonmasse ihre Spannung um so rascher an die Umgebung verliert, je heisser sie ist, besonders bei Gegenwart von Wasser; in dem Masse aber, wie eine Antozonmasse ihre Maximalspannung, die sie beim

Entstehen besass, verliert, in dem Masse büsst sie an Wasseranziehung ein, in dem Masse werden die Nebel, welche sie aus Wasserdampf ohne gleichzeitige Temperaturerniedrigung zusammenzuziehen vermag, schwächer. Deshalb sieht man über einer hellen, freien Flamme, wenn kein starker Luftstrom kalte feuchte Luftmassen zuführt, gewöhnlich keine Nebel aufsteigen, und auch dann, wenn der aufsteigende Luftstrom sich allmählich in feuchter Luft abkühlt, nur verhältnissmässig schwache Nebel, während wenn derselbe Körper langsamer, glimmend verbrennt, dichte Nebel sich von ihm erheben. Die Ausnahme, welche hier der Phosphor, so wie explodirend verbrennende Körper, Schiesspulver, machen, erklärt sich leicht: hier wird in der kürzesten Zeit auf ein Mal eine so enorme Masse von Sauerstoff polarisirt, dass trotz der grossen Hitze ein mächtiger Antozonnebel zu Stande kommen kann. Das Antozon fehlt auch in der Umgebung anderer Flammen nicht, es lässt sich in einem Raume sammeln und, bei Gegenwart genügender Mengen von Wasserdampf, durch plötzliche Temperaturerniedrigung zur reichlichen Nebelbildung zwingen, wie oben mitgetheilt wurde. Allerdings trifft es auch oft zusammen, dass ein Körper deshalb statt mit Flamme nur glimmend und stark rauchend verbrennt, weil in ihm viel Wasser enthalten ist, mit welchem das Antozon dann sofort Nebel bildet. Nun sind grade die grossen ausgedehnten Moorbrände, bei denen der Höherauch meistens entsteht, solche zwar gegenüber dem Verwesungsprocesse rasche, aber doch verhältnissmässig langsame Verbrennungen, bei denen nicht die helle Flamme auflodert, welche man absichtlich zu unterdrücken pflegt; ausserdem können diese Moorbrände nur vorgenommen werden, wenn einigermassen Trockenheit herrscht: beide Momente bedingen, dass die Antozonmassen hohe Spannung behalten und, fortgeführt durch den Wind, lange anhaltend Wasserdampf zusammenziehen und zu Nebelbläschen verdichtet halten können: da sie am Orte ihres Entstehens sich nicht mit Wasser sättigen können, so wird die Luft und der Boden getrocknet,

durch und über welche die Antozonmassen hingetrieben werden.

Wenn, wie oben mitgetheilt wurde, in unseren Versuchen ein Luftstrom, der Antozon führt, leicht bis zur doppelten Menge Wasser aufnehmen und fortführen kann gegenüber einem ganz gleich beschaffenen Strom gewöhnlicher, Antozon-freier Luft, so ist es nicht wunderbar, wenn die ungeheuren Antozonmassen, die sich entwickeln, wenn z. B. nach Finke's Angabe nahe 60000 Morgen Moor im nordwestlichen Deutschland jährlich verbrannt werden, und 1800—2000 Millionen Pfund Verbrennungsproducte entstehen, da in merklichem Grade austrocknend wirken, wo etwa ein beharrlicher Wind sie dauernd vorüberführt. Dieselbe Eigenschaft, durch welche der atmosphärische Sauerstoff in den höheren Luftschichten, indem er diesen Luftschichten Wasserdampf entzieht und Wolken bildet, in so wichtiger und nützlicher Weise eingreift, wird zum Verderben für die Vegetation, wenn sie nahe über der Erdoberfläche in so hervorragender Weise zur Geltung kommen kann. Dass abgesehen von der Wirkung des trocknen Nebels auch das Jahr aus anderen Gründen ein trocknes sein kann, und es deshalb oft sein wird, weil zufällige Brände von Wäldern u. s. w., bei denen Höherauch entsteht, leichter bei grosser Trockenheit entstehen und sich ausbreiten werden, liegt auf der Hand; man hat sich aber an mehren Orten, namentlich in Westphalen, also nahe dem Ursprung der bei uns gewöhnlichen trocknen Nebel, wo natürlich die Wirkung energischer sein wird, als auf später erreichten Punkten, von der austrocknenden Wirkung des Höherauchs überzeugt.

Vermöge der suspendirten festen Theilchen wird der Höherauch stärkere Trübungen der Atmosphäre, als andere gewöhnliche Nebelmassen, die nicht mehr Wasser enthalten, verursachen können. Der Höherauch lässt, wie diese und wie der Schwaden bei gewisser Feinheit der Nebelbläschen, vorzugsweise die rothen Strahlen durch: bei Höherauch erscheint die Sonne roth am Horizont.

Auch was das elektrische Verhalten der sog. trocknen,

besser trocknenden Nebel betrifft, so stimmt dasselbe ganz mit demjenigen anderer Nebel überein. Der Höherauch zeigt stets starke positive Spannung, und es ist bekannt, dass man in früherer Zeit schon die Elektricität auf diese oder jene Weise als Ursache des Höherauchs in Anspruch nahm. In neuerer Zeit hat Dellmann die starke positive Spannung des Höherauchs constatirt, ebenso des Rauchs, welcher von einer Feuersbrunst aus durch die Atmosphäre zog.

Wenn nun in diesen Fällen in vollkommener Uebereinstimmung mit so vielen anderen Erscheinungen, die wir betrachtet haben, die positive Elektricität, welche jene sogenannten trocknen Nebel oder Rauchmassen zeigen, eben die positive Spannung des Antozons ist, durch welche dieser Sauerstoff auf den Wasserdampf zu wirken vermag, so kann es kaum zweifelhaft sein, dass eine unter den elektrischen Wirkungen, welche von der Flamme erhalten werden können, gleichfalls hieher gehört. Gewiss werden nicht alle elektrischen Wirkungen, welche von Flammen unter verschiedenen Umständen erhalten werden können, auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen sein; wenn aber nach den Versuchen von Pouillet bei allen Flammen, bei der Wasserstoffflamme, bei der Alkohol-, Aether-, Wachs-, Oel-, Leuchtgasflamme eine in ihre Umgebung gebrachte Platinspirale mit positiver Elektricität geladen wird, während eine in die Flamme eingesenkte Spirale negativ-elektrisch wird, so stimmt dieses Verhalten offenbar auf das Entschiedenste damit überein, dass die Oxydation aller jener Körper in Verbindung mit Ozon besteht, während das Antozon, der positiv-elektrische Sauerstoff, in der Atmosphäre zurückbleibt, wie denn von jeder Flamme, wie oben mitgetheilt, ein Antozon-haltiger Luftstrom abgeleitet werden kann, in welchem mächtige Nebel entstehen können, und dessen Antozon in Folge der hohen Temperatur nur rascher an Spannung verliert, als das bei niederer Temperatur entstandene.

Jeder in der Oxydation begriffene Körper, dessen Oxydation in der Verbindung mit dem unter Polarisation des neutralen Sauerstoffs entstehenden Ozon besteht, ist ein Bild der Erde mit der oxydirbaren und in langsamerer oder

rascherer Oxydation begriffenen Rinde, welche die Pflanzenwelt schafft und unterhält: die positive Elektricität, welche bei jeder Flamme für die kleine Atmosphäre derselben resultirt, ist die Spannung desselben Antozons, der je nach der Temperatur geringere oder dichtere Qualm oder Nebel, welcher von jedem in feuchter Luft verbrennenden Körper aufsteigt, ist die Wirkung desselben Antozons, welchem die Atmosphäre der Erde ihre positive Elektricität und ihre Nebelbläschen, ihre Wolken verdankt.

Fig. 1.

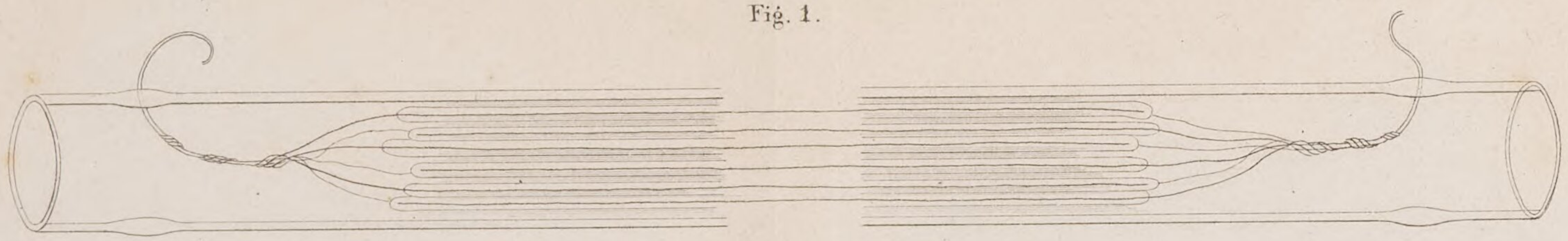


Fig. 2.

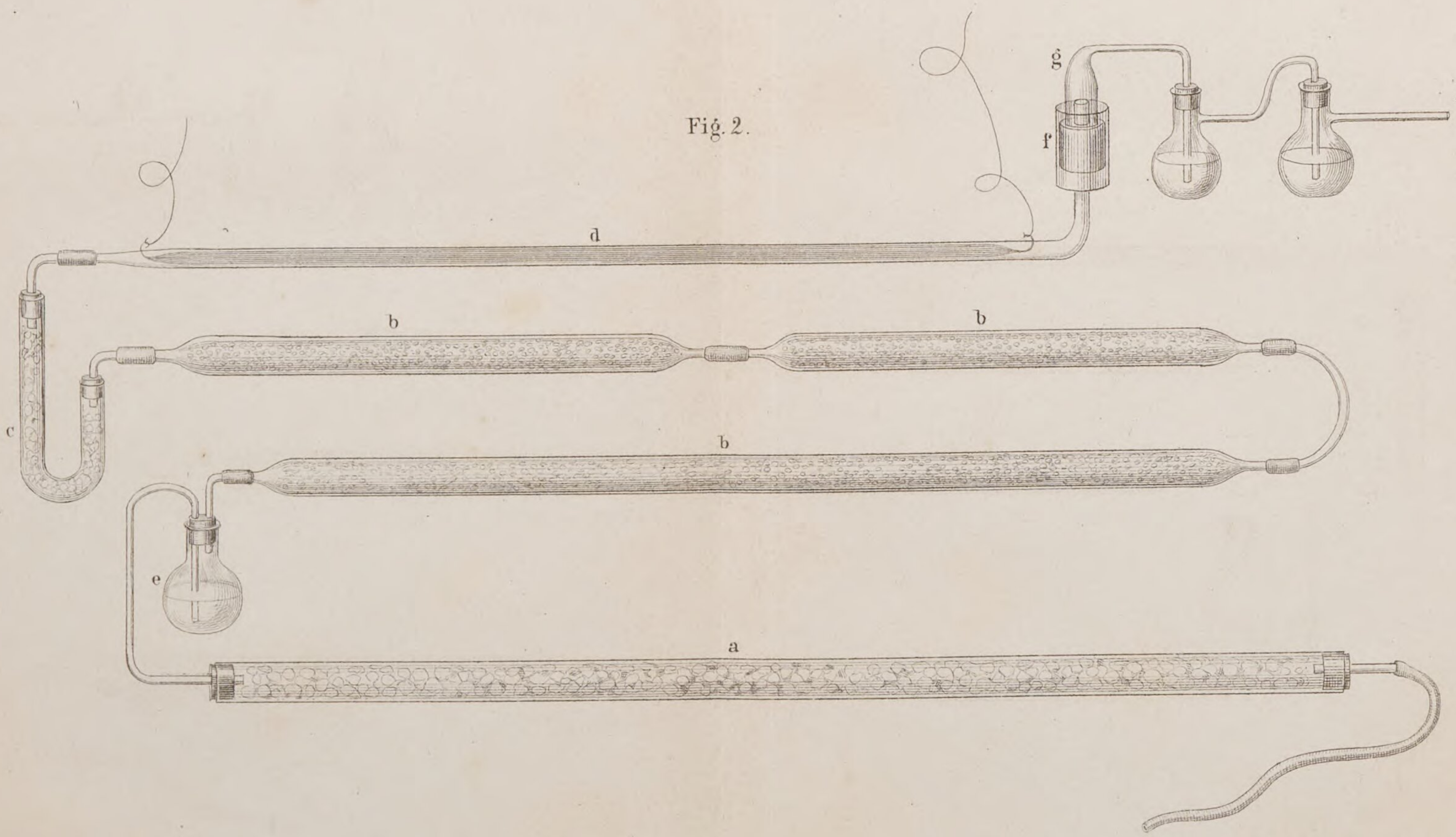


Fig. 3.

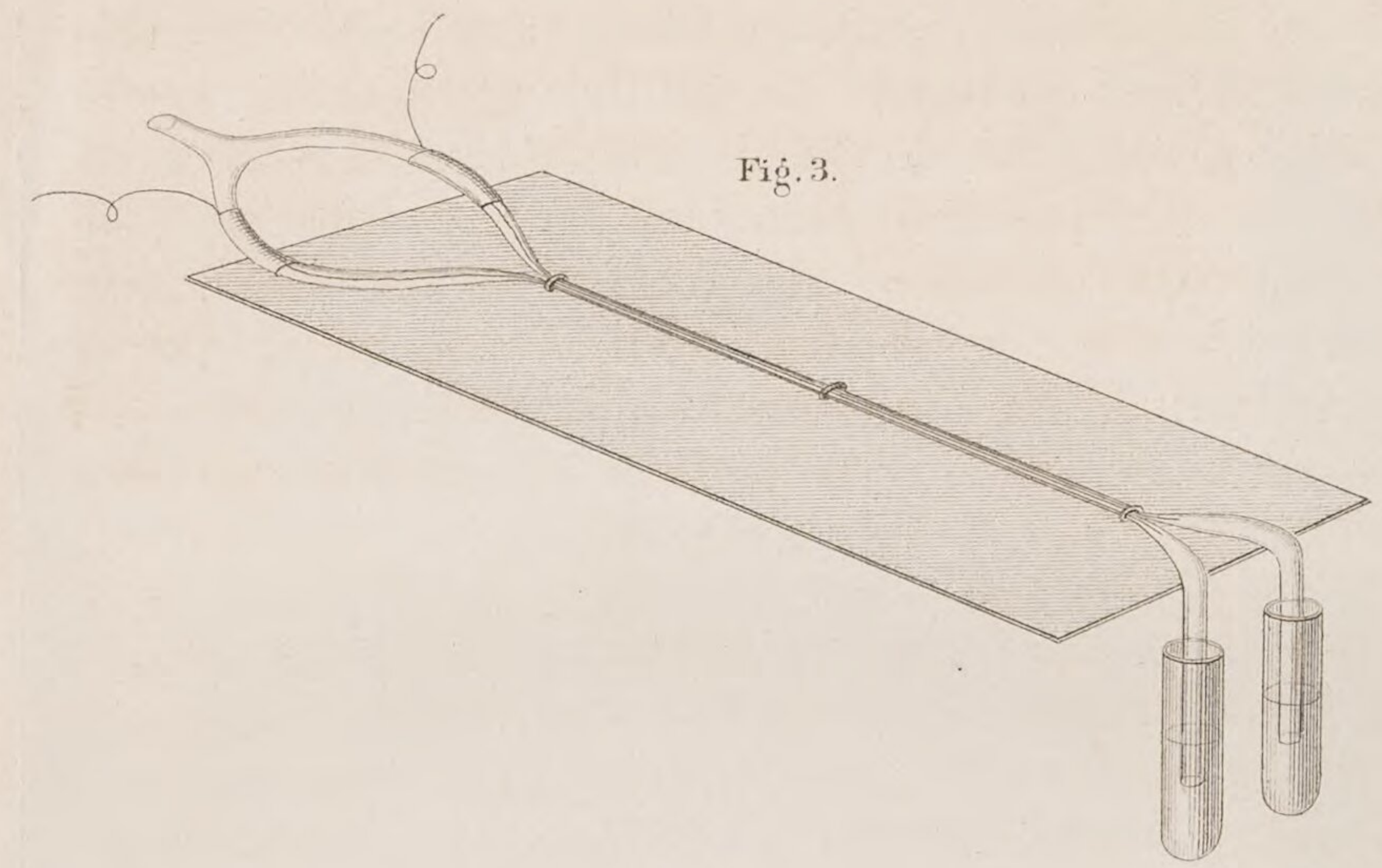
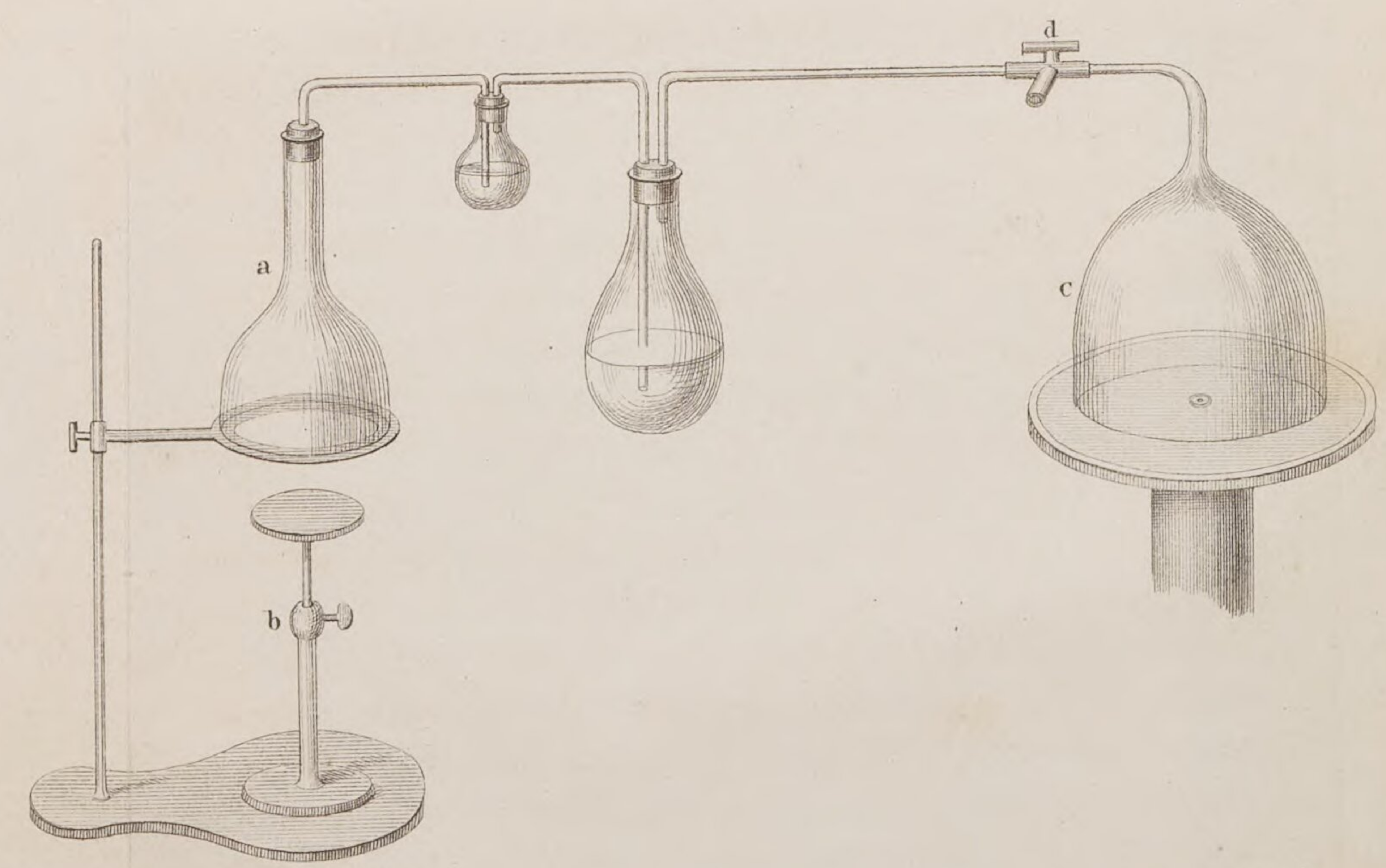


Fig. 4.



Meissner, Untersuchungen.

Lith. Anst. v. G. Honig, Göttingen.

Fremd

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Meissner, Georg

Untersuchungen über den Sauerstoff

Hannover 1863

Chem. 227 t
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073386-8